Kinetische Untersuchungen zur starken Wechselwirkung zwischen Metall und Träger an bifunktionellen Katalysatoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Christian Diekmann
aus Solingen

Düsseldorf 1986

Kinetische Untersuchungen zur starken Wechselwirkung zwischen Metall und Träger an bifunktionellen Katalysatoren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Christian Diekmann

aus Solingen

Düsseldorf 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baumgarten
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus
mündl. Prüfung : 17.12.1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis September 1986 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. E.Baumgarten durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Baumgarten
danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielen wertvollen Diskussionen im Verlauf der Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus
bin ich nicht nur für die Bereitstellung von Institutseinrichtungen, sondern auch für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Dipl. Phys. H.Kleier danke ich für Anregungen und Diskussionen bei der Entwicklung des Datenerfassungssystems.

Frau U. Köhler danke ich für die Herstellung zahlreicher Katalysatoren und die Unterstützung bei der Durchführung analytischer Bestimmungen.

Herrn K. Urmann danke ich für die gute Zusammenarbeit und viele förderliche Diskussionen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0010

Inhaltsverzeichnis

I.	Untersuchungen an Reformierkatalysatoren	3
1.	Allgemeine Einführung	3
1.1.	Qualität von Ottokraftstoffen	3
1.2.	Heterogene katalytische Reaktionen	13
2.	Thermodynamische Daten	21
3.	Eigenschaften der Katalysatoren	30
3.1.	Katalytische Eigenschaften reiner Metalle	30
3.2.	Bifunktionalität	35
3.3.	Die Oxidkomponente	37
3.3.1.	Aluminiumoxid	37
3.3.2.	Titandioxid	39
3.4.	Wechselwirkung zwischen oxidischer und Metall-Komponente bei bifunktionellen Katalysatoren	42
4.	Experimenteller Teil	46
4.1.	Apparativer Aufbau	46
4.2.	Apparativer Aufbau (Hochdruck)	56
4.3.	Verwendete Gase und Kohlenwasserstoffe	60
4.4.	Katalysatoren	62
4.4.1.	Auswahl und Herstellung des Katalysators für die Hochdruckmessungen	62
4.4.2.	Herstellung der Katalysatoren für die Messungen der Einflüsse der Metall-Träger Wechselwirkung	63
5.	Durchführung der Messungen	65
5.1.	Reinigung der Gasleitungen	65
5.2.	Bestimmung der eingesetzten Kohlenwasserstoff-menge	69
5.3.	Gaschromatographische Analyse	70
5.3.1.	Gaschromatograph und Integrator	70
5.3.2.	Quantitative Analyse	73
5.3.3.	Qualitative Analyse	75
5.4.	Reaktionsbedingungen	76
5.4.1.	Verweilzeiten und Katalysatornutzungsgrade	76
5.4.2.	Reaktionen bei hohen Temperaturen	81
5.4.3.	Bestimmung der Aktivierungsenergie	83
5.4.4.	Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	87

5.5.	Bestimmung der Betriebsdauer des Katalysators	90
6.	Ergebnisse und Diskussion	93
6.1.	Druckabhängigkeit katalytischer Reaktionen	93
6.2.	Der SMSI-Effekt	109
6.3.	SMSI und katalytische Aktivität	119
6.4.	Auswirkungen der Reduktionstemperatur und -dauer	128
6.5.	Auswirkungen des SMSI-Zustandes auf die Selektivität	130
6.6.	Kinetik der Bildung des SMSI-Zustandes	141
6.7.	Diskussion	144
II.	Apparativer Teil	148
1.	Einleitung	148
1.1.	Peakdetektion	148
1.2.	Interface-System	149
1.3.	Signalfluß	150
2.	Qualitative und quantitative Auswertung	153
2.1.	Retentionsindices	153
2.2.	Möglichkeiten qualitativer Auswertung	156
3.	Aufbau eines Integrators	158
3.1.	Mikrocomputer	158
3.2.	Aufbau des FID-Vorverstärkers	159
3.3.	Analog/Digital-Wandler	163
3.3.1.	Quarz-Zeitbasis zur real-time-Steuerung	163
3.3.2.	Spannungs-Frequenz-Wandler	165
3.3.3.	Frequenz-Zähler	177
3.3.4.	Kontrolle der Datenaufnahme	179
4.	Verstärkerkette	184
5.	Analog/Digital-Wandler als GC-Integrator	186
6.	Signalverarbeitung	189
6.1.	Glättung und Filterung	189
6.2.	Auswertung der Chromatographie-Signale	191
7.	Struktur der Software	193
III.	Zusammenfassung	199
Literaturverzeichnis		201
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen		214
Lebenslauf		215

I. Untersuchungen an Reformierkatalysatoren

1. Allgemeine Einführung

1.1. Qualität von Ottokraftstoffen

Das gesteigerte Umweltbewußtsein in breiten Kreisen der Bevölkerung zwingt die Hersteller von Ottokraftstoffen seit der Verabschiedung des Benzin-Blei-Gesetzes am 5.10.1971, durch das der maximale Bleigehalt der Ottokraftstoffe auf 0.15 g/l(ab Januar 1976) festgelegt wurde, nach neuen Wegen bei der Qualitätsverbesserung der Kraftstoffe zu suchen.

Die Funktion dieser Bleiverbindungen im Kraftstoff, die Verbesserung der Klopffestigkeit, muß durch andere Zusätze zum Vergaserkraftstoff erreicht werden. Charakterisiert wird die Klopffestigkeit durch die Oktanzahl des Kraftstoffes. Sie wird festgestellt durch einen Vergleich des Benzins mit einer Mischung aus 2,2,4-Trimethylpentan und dem wenig klopffesten n-Heptan und entspricht dem Anteil des iso-Oktans an dieser Mischung. Unterschiede zwischen Research Octan Zahl (ROZ) und Motor Octan Zahl (MOZ) liegen in der Drehzahl und Ansauglufttemperatur der Prüfmotoren. Bei der Methode zur Feststellung der MOZ wird eine hohe thermische Belastung des Kraftstoffes durch die Gemischtemperatur von 300 F simuliert.

In Anbetracht der knappen Erdölreserven und der Tatsache, daß für Fahrzeugantriebe keine wirtschaftliche Alternative zum Verbrennungsmotor in Sicht ist, kommt der Steigerung der Wirkungsgrade bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen im Kraftfahrzeugmotor große Bedeutung zu. Der Wirkungsgrad η steigt in einem weiten Bereich linear mit der Verdichtung ε. Der Oktanzahlbedarf des Motors nimmt mit steigender Verdichtung zu. Andere Faktoren, durch die der Oktanzahlbedarf bestimmt wird, liegen in der Motorkonstruktion (Geometrie des Verbrennungsraums; Anordnung von Ventilen, Zündkerzen und

Kühlwasserkanälen), den Betriebsbedingungen (Lufttemperatur, -feuchtigkeit, -druck, Drehzahl, Zündzeitpunkt) und dem Motorzustand (Ablagerungen und Rückstände im Verbrennungsraum und Verschleiß an den bewegten Teilen).

Diesen Oktanzahlbedarf muß das Oktanzahlangebot der Ottokraftstoffe unter allen Betriebsbedingungen decken. Das Oktanzahlangebot wird bestimmt durch die Art der Kohlenwasserstoffverbindung (Aliphaten, Olefine, Naphthene, Aromaten, Alkohole, Ester, Ketone usw.), durch ihre Konstitution (unverzweigte und verzweigte C-Ketten) und durch Additive (Bleiorganyle, Metallcarbonyle und Aromatenkomplexe).

Die Ottokraftstoff-Hersteller müssen also wirtschaftliche Wege finden, das Oktanzahlangebot zu steigern, um den Motorbauern Konstruktionen mit höherer Verdichtung und damit höherem Wirkungsgrad zu ermöglichen.

Die Erscheinung des Klopfens, die bei gegebener Oktanzahl die größtmögliche Verdichtung bestimmt, wird verursacht durch Kettenreaktionen im vor der Flammfront liegenden Brennstoffgemischrest. Die Höchsttemperaturen direkt hinter der Flammfront liegen bei klopfender Verbrennung bei 2500 °C, bei nicht klopfender Verbrennung bei etwa 2200 °C. Vor der Flammfront laufen Vorreaktionen ab, bei denen zwischen 5 und 25 % der Verbrennungswärme der Ladung des Zylinders umgesetzt werden. Auch die Zündung von Teilen der Mischung an heißen Oberflächen im Brennraum (Ablagerungen) führt zu sich unabhängig vom Zündfunken bildenden Flammfronten.

Abbildung 1 gibt eine Übersicht über das Oktanzahlangebot von Super-(a) und Normalbenzin (b) zwischen 1950 und 1975 (Durchschnittswerte der vier größten Hersteller) in der Bundesrepublik Deutschland und zeigt die Entwicklung des Verdichtungsverhältnisses ε in diesem Zeitraum. Abbildung 2 zeigt die zeitliche Entwicklung der Oktanzahlen in den USA von 1920 bis 1970.

Die Zahlen 1-10 kennzeichnen die Zeitpunkte, zu denen in den Raffinerien geeignete Verfahren zur Herstellung klopffesterer Kraftstoffe eingeführt wurden.

Der Anstieg der Oktanzahlen zu Beginn der 40er Jahre ist auf den vermehrten Bedarf an Flugzeugtreibstoffen hoher Oktanzahl zurückzuführen.

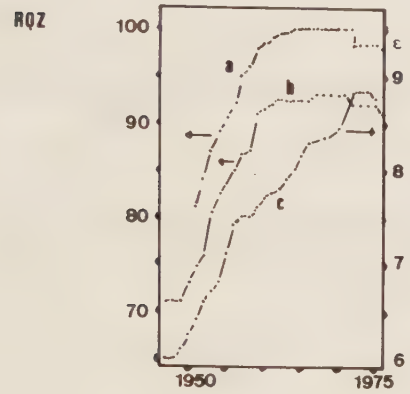
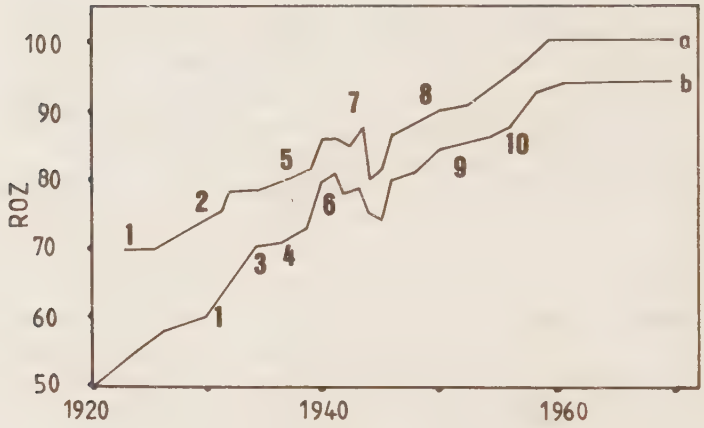


Abb. 1 entstand nach Daten von Cordes (1) und Koehnhorn (2) und zeigt die Entwicklung der mittleren Oktanzahl von Super- (a) und Normalbenzin (b) sowie die Entwicklung des Verdichtungsverhältnisses ε in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 1950 und 1975.



Entwicklung der Klopffestigkeit von Normal-(Regular,b) und Superbenzin (Premium,a) in den USA zwischen 1920 und 1970. Abb. 2

nach Cordes(1) und Koehnhorn (2)

Die Steigerung der Oktanzahlen der Reformate durch die Einführung neuer Katalysatoren konnte in den Vergaserkraftstoffen die mit dem Verzicht auf Additive (insbesondere $Pb(C_2H_5)_4$) verbundenen Nachteile bezüglich der Klopffestigkeit auffangen, doch zeigt Abb.1 und Abb.2, daß seit 1960 die Oktanzahl fast unverändert ist. Dementsprechend gering ist die Steigerung der Verdichtungsverhältnisse seit 1975 (Abb.1), und eine Erhöhung dieses Verhältnisses ist nötig, um den Wirkungsgrad der Verbrennungskraftmaschinen ent-

scheidend zu steigern. Ein durch hohe Wirkungsgrade erreichter geringerer spezifischer Verbrauch der Ottomotoren ist Entwicklungsziel nicht nur wegen der begrenzten Erdölreserven, sondern auch aus Gründen des Umweltschutzes, da mit der eingesetzten Kohlenwasserstoffmenge auch die Verbrennungsprodukte abnehmen.

Die Umwandlung schädlicher Anteile der Verbrennungsprodukte bei der Nachbehandlung der Abgase in CO_2 und Wasser ist erst durch den Einsatz von Katalysatoren wirtschaftlich möglich, daraus ergibt sich ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich der Platin-Metalloxid-Katalysatoren.

Zusammensetzung der Automobilabgase (Otto-Motor, ECE-Norm)

Komponente	Gewicht %
N_2	72.o
CO_2	17.o
H_2O	8.3
CO	1.4
O_2	1.1
HC	o.13
NO_x	o.11
H_2	o.o35
Aldehyde	o.oo2
SO2	o.oo2
Blei-Verbindungen	o.ooo6
Sulfate	o.ooo15
NH_3	o.ooo1

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der Abgase eines Otto-Motors nach der ECE-Norm. Die Werte wurden einer Arbeit von Löwe (3) entnommen.

Die wichtigsten Verfahren zur Erhöhung der Klopffestigkeit sind (die Zahlen in Klammern kennzeichnen die Klopffestigkeit der nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Benzine) :

1	Bleitetraethyl - Zusatz
2	Polymerisation
3	katalytisches Cracken (93 ROZ ohne Blei)
4	katalytische Isomerisierung (82 ROZ o.Blei)
5	Alkylierung (93 ROZ ohne Blei)
6	katalytisches Reformieren (95 ROZ o.Blei)
7	Catcracking (93 ROZ o. Blei)
8	Platforming (katalyt.Cracken der Fa.UOP)
9	Hydroforming
1o	Hydrocracking (86 ROZ ohne Blei)

Tabelle 2 zeigt die wichtigsten Verfahren zur Erhöhung der Klopffestigkeit. Die Zahlen in Klammern kennzeichnen die Oktanzahlen der nach diesen Verfahren gewonnenen Benzine.

Dabei kommt dem katalytischen Reformieren, das von den verschiedenen Entwicklern unterschiedliche Namen erhalten hat(Ultraforming bei Standard Oil , Powerforming bei Exxon,Rheniforming bei Chevron und Platforming von UOP), besondere Bedeutung zu. Der Aromatenanteil im Reformat ist besonders groß beim Low Pressure Reforming (Drücke bis 2o bar) , während die Standzeit bei Drücken bis zu 4o bar und großen H_2 /Kohlenwasserstoff- Molverhältnissen (etwa 1o : 1) auf bis zu 9 Monaten verlängert werden kann (4).

Bemühungen, die Standzeit der Kontakte zu verlängern, führten zum Einsatz von Platin/Rhenium-Katalysatoren. Durch den Einsatz von Iridium konnten die Betriebsdrücke beträchtlich gesenkt werden (4)(5).

Seit der Einführung des ersten Platin-Aluminiumoxid-Katalysators durch Haensel 1949 (6) konnten viele Reaktionen, die beim Reformierprozeß ablaufen, geklärt werden, doch macht die Fülle der Parameter eine vollständige Beschreibung der Mechanismen, insbesondere der Wechselwirkung zwischen Metall und Träger, bis heute unmöglich.

Gelingt es, diese Mechanismen aufzuklären, darf man die Entwicklung von Katalysatoren mit großer Selektivität und Reformier-Prozessen mit großen Ausbeuten erwarten.

Die im Siedebereich des Ottokraftstoffes siedenden Kohlenwasserstoffe (3o - max 215°C) unterscheiden sich in ihrer Klopffestigkeit erheblich. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Siedepunkte, ROZ und die mit "Sensitivity" bezeichnete Differenz ROZ-MOZ einiger Kohlenwasserstoffe, die als Edukte oder Produkte bei der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse sind.

Kohlenwasserstoff	ROZ	ROZ-MOZ	Siedepunkt °C
n-Butan	94	5	-o.5
n-Pentan	62	o	36
n-Hexan	25	-1	69
n-Heptan	o	o	98.5
Isobutan	1oo	2.5	-12
2-Methylbutan	92.5	2	28
2-Methylpentan	74.5	o	63
2,2,3-Trimethylbutan	112	1o.5	81
n-Penten	91	14	3o
2-Methylbuten-(1)	1o3	21	31
2-Methylbuten-(2)	97.5	12.5	38.5
n-Hexen-(1)	76.5	13	63.5
trans-n-Hexen-(2)	92.5	12	68
trans-n-Hexen-(3)	94	14	67-68
cis-4-Methylpenten-(2)	1oo	15	58
trans-4-M.penten -(2)	98	15.5	54-55
n-Hepten-(1)	54.5		
n-Octen-(1)	28.5		
Benzol	12o	16	8o
Toluol	12o	16.5	11o.5
1-M-2-ethylbenzol	1o4	1o.5	1o5
1-M-3-ethylbenzol	112	12	161.5
1,3,5-TriMbenzol	12o,o		164.5
Cyclohexan	83	5	81
Methycyclopentan	91.5	11.5	72
Ethylcyclopentan	67	5	1o3.5

nach:API - Projekt 55,ASTM Spec.Techn.Publ.225 und Claxton,G.,Physical and Azeotropic Data (7)(8)

Obwohl in Ottokraftstoffen mehr als 200 verschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten sind, machen die direkt abdestillierten Straight-Run-Benzine als Mischkomponente im Ottokraftstoff nur einen kleinen Teil aus. Der überwiegende Teil wird durch die verschiedenen Herstellungsverfahren veredelt. Ebenso wie die aus nassen Erdgasen gewonnenen Naturbenzine, unterscheiden sich die Veredelungsprodukte in ihrer Zusammensetzung (aus den Kohlenwasserstoffarten) je nach Herstellungsverfahren. Eine Übersicht über die Zusammensetzung (in %) von Benzinschnitten verschiedener Hersteller gibt

Tabelle 4 (nach(9))

	n-Paraffine	Isoparaff.	Olefine	Naphthene	Aromaten
Destillation	41	27	0.5	20	11.5
Thermische Crackung	25	10	46	10	9
Katalytische Crackung	7	15	45	11	22
Therm. Reformieren	11	22	22.5	21.5	23
Katal. Reformieren	12	28	0.5	5	54
Polymerisierung	-	5	95	-	-
Alkylierung	-	98	2	-	-

Die ROZ ist bei den n-Paraffinen klein und fällt mit steigender Kohlenstoffzahl weiter ab.

Isoparaffine liegen günstiger; auch hier fällt mit der Kohlenstoffzahl die Klopffestigkeit, die Oktanzahl steigt aber mit dem Verzweigungsgrad.

Aromaten weisen einen großen ROZ-Wert auf. Auch hier wächst die Klopffestigkeit mit dem Grad der Verzweigung und fällt mit steigender C-Zahl. Eine große ROZ ergibt sich bei symmetrischer Anordnung der Sustituenten (1,3,5-Trimethylbenzol). Ein ähnliches, aber weniger einheitliches Bild zeigen die Naphthene.

Olefine haben i.a. hohe Oktanzahlen, wobei Verzweigungen und Kettenlänge ähnlichen Einfluß haben, wie den Paraffinen. Wichtig ist hier auch die Lage der Doppelbindung: Eine Verschiebung der Doppelbindung zum

Zentrum des Moleküls führt zu einer erheblichen Verbesserung der Klopffestigkeit.

Da das Reformat beim thermischen und katalytischer Reformieren einen hohen Olefin- Anteil hat, entsteht ein Gemisch hoher Oktanzahl.

Bei diesen hohen Olefinanteilen (siehe Tab. 3) ist die Lagerstabilität ein wichtiges Problem. Polysations- und Kondensationsvorgänge, die durch die Einwirkung von Luftsauerstoff auf ungesättigte und andere leicht oxydable Bestandteile ausgelöst werden, führen zur "Gumbildung" , das ist die Abscheidung von Harzen, die durch Ablagerung z.B. an den Ventilen den Motorbetrieb stören. Die Lagerstabilität versucht man durch Zusätze (Antioxydans) zu erhöhen. Als Antioxydans (Oxidationsinhibitoren) sind gut geeignet Butylphenole. (besonders 2,6-Di-tert.-butyl-phenol)(1o).

Gumbildung kann auch durch Metallspuren (Kupfer) katalysiert werden. Metalldesaktivatoren sollen durch Bildung stabiler Komplexe die Metallspuren unschädlich machen.

Ein weiterer Nachteil der Olefine als Teil von Ottokraftstoffen wird aus Tabelle3 ersichtlich : Die hohen "Sensitivities" (ROZ-MOZ) der Olefine bedeuten einen starken Abfall der Oktanzahl bei thermischer Belastung des Treibstoffes.

Insgesamt bei 6o% aller chemischen Verfahren und bei 9o% aller neuen Anlagen werden heute heterogene Katalysatoren eingesetzt. Von den weltweit hergestellten Katalysatoren werden mehr als die Hälfte in der Mineralölindustrie eingesetzt, für die heterogen-katalytische Oberflächenreaktionen von besonderer Wichtigkeit sind.

1.2 Heterogene katalytische Reaktionen

Die vielfältigen - zum Teil miteinander konkurrierenden - Reaktionen beim Reformierprozeß gehören zu fast allen industriell wichtigen Reaktionsklassen, die durch Katalysatoren beschleunigt werden.

Unter dem Begriff homolytische Reaktionen werden die Redox- Reaktionen Oxidation, Reduktion, Hydrierung und Dehydrierung zusammengefaßt. Sie werden durch Festkörper mit beweglichen Elektronen (Metalle und Halbleiter) katalysiert, die selbst Redoxsysteme darstellen.

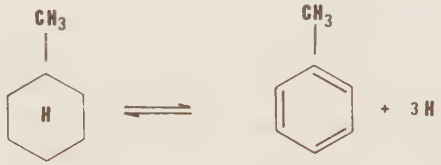
Heterolytisch nennt man die Reaktionen, die durch Festkörper mit sauren oder basischen Eigenschaften und ohne bewegliche Ladungsträger (Isolatoren) katalysiert werden. Substitutions-, Additions-, Eliminierungsreaktionen und molekulare Umgruppierungen gehören zu dieser Gruppe.

Einige typische, auf bifunktionellen Katalysatoren wie Pt/Al_2O_3 ablaufende Reaktionen beim Reformierprozeß sollen im Folgenden aufgeführt werden.

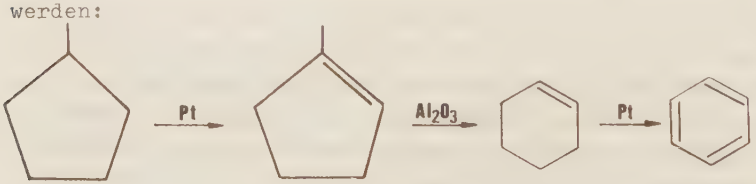
a. Die Dehydrierung von Cyclohexanen zu Benzol wurde von Sinfelt (11) im Druckbereich bis 6.5 bar und bei Temperaturen zwischen 588 und 645 K an einem Pt/Al_2O_3 Kontakt in Gegenwart von Wasserstoff untersucht. Ihre kinetischen Messungen lieferten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Desorption des gebildeten Toluols. Obwohl die Aromaten, vor allem wenn sie als Dämpfe vom Körper aufgenommen werden, starke Gifte sind, ist wegen der hohen Oktanzahlen auf die Aromaten auch bei der Kraftstoffherstellung noch nicht völlig zu verzichten. Die Dehydrierung ist eine von Metallen katalysierte Redox- Reaktion und fällt unter den Begriff homolytische Reaktion.

Bei der Dehydrierung von Cyclohexan an Platin wurde festgestellt, daß auch bei niedrigen Drücken (zwischen o.o1 und 1 bar) die Reaktion von O.Ordnung ist (12).

Germain zeigt, daß der Entzug von H-Atomen so schnell geht, daß ein Nachweis von Cyclohexen oder Cyclohexadien kaum möglich ist. (13)



b.Die zweite Reaktion , die Dehydroisomerisierung von Alkylcyclopentanen zu Aromaten,ist als Beispiel für eine Reaktion anzusehen, die nach einem bifunktionellen Mechanismus, d.h. unter Bildung eines Zwischenproduktes, abläuft. Weisz (14) zeigte , daß weder auf Platin, noch auf dem sauren Aluminium Dehydroisomerisierung stattfindet, daß aber nach dem Mischen beider Katalysatoren, des homolytischen und des heterolytischen , Methylcyclopentan zu Benzol umgesetzt wird. Noch bevor Sinfelt e.a. feststellten , daß der Umsatz von Methylcyclopentan zu Benzol bei einem halogenfreien Platin - Aluminiumoxid-Katalysator (471 und 499 °C und p= 21 bar) so gut wie unabhängig vom Platingehalt ist, hatten Voge und Keulemans 1959 beobachtet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf dem Oxid liegt. Das von ihnen vorgeschlagene Reaktionsschema kann als gesichert angesehen werden:



1.Dehydrierung zu einem Olefin auf dem Platin
2.Diffusion des Olefins auf ein Säurezentrum
3.Bildung eines Carbonium - Ions durch Anlagerung eines Protons

4. Aufweitung des Fünfrings zu einem Sechsring auf dem Oxid und Abgabe des Protons
5. Diffusion des Cyclohexens auf das Metall
6. Dehydrierung des Cyclohexens zu einer aromatischen Verbindung

Nach Untersuchungen von Lester (15) an Platin-Aluminiumoxidkontakten mit desaktivierter oxidischer Komponente und Barron (16) an reinen Metallen (Platinfilme bei 330°C) existiert auch ein nur durch Platin katalysierter Weg für die Dehydroisomerisierung, der nicht nach dem oben beschriebenen Mechanismus abläuft. Versuche von Smith, Naro und Silvestri (17), die mit spezifischen Katalysatorgiften die oxidische Komponente bei der Umsetzung von Methylcyclopentan an einem bifunktionellen Platin- Aluminiumoxidkatalysator vergifteten und so die Bildung von Benzol nahezu vollständig unterdrücken konnten, zeigen die geringe Bedeutung des Reaktionsweges nur über das Platin für den Reformierprozeß. Die Untersuchungen wurden bei 35 bar Druck und einer Temperatur von 755 K durchgeführt.

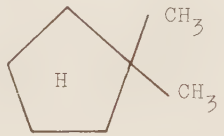
c. Bei der Dehydroisomerisierung von Paraffinen zu Aromate dagegen scheint der Reaktionsweg auf dem Platin der wichtigste zu sein (Bildung des Sechsrings) (17),(18).

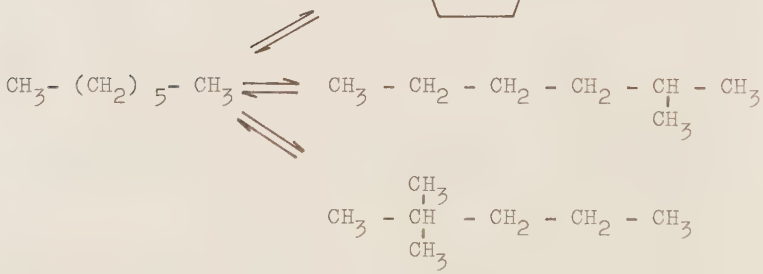
Silvestri, Naro und Smith haben gezeigt, daß auch auf dem Oxid Sechsringbildung erfolgt, und zwar parallel zur Umsetzung auf dem Platin. Höffkes (19) schließlich hat als erster den Anteil der Benzolbildung auf dem Platin quantifiziert. Abhängig von z.B. der Halogenkonzentration

und der Platinfläche, also von der Vorbehandlung des Kontaktes , fand er, daß zwischen 24 und 92 % der Benzolbildung auf dem Platin erfolgt. Daß die Zentren für Ringaufweitung und Isomerisierung identisch sind, schloß er aus den Deaktivierungsverhalten der Zentren.

Die Isomerisierung von Alkanen zu Isoalkanen und Alkylcyclopentanen

d.

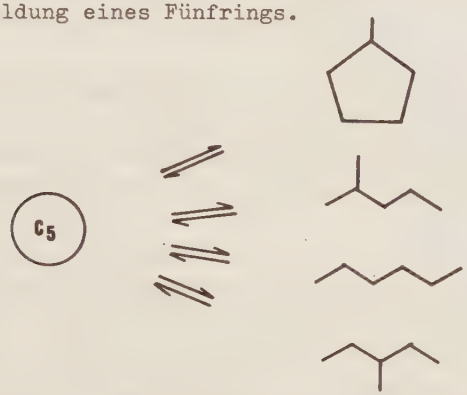




wurde ursprünglich als bifunktionelle Reaktion angesehen.

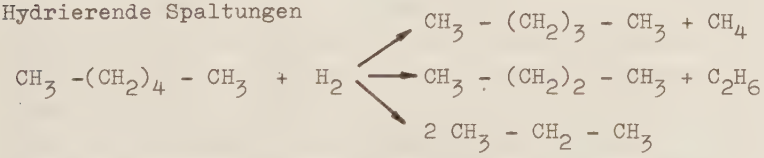
Die Alkane sollten auf dem Platin zu Alkenen dehydriert werden, sich über einen Carbenium-Mechanismus oder über einen Spalt-Cyclisierungsmechanismus (2o) zu Isoalkenen umlagern und auf dem Platin aufhydriert werden.
Schon 1953 zeigte Barron (21) die Isomerisierung von n-Hexan auch auf reinem Platin (aufgetragen auf Aktivkohle) . Da er außerdem feststellte, daß die Ausbeute von Isohexanen auf oxidischen Trägerkatalysatoren bei konstanter Säurestärke eine Funktion der Platinmenge war, kann - anders als bei der Dehydroisomerisierung von Alkylcyclopentanen - dieser Reaktionsweg nicht vernachlässigt

werden. Gault et. al. haben den Reaktionsmechanismus der direkten Isomerisierung von Alkanen zu Isoalkanen auf dem Platin untersucht (22). Da beim Einsatz von Hexan, 2-Methylpentan,3-Methylpentan und Methylcyclopentan stets die gleichen Produktverhältnisse entstehen, vermutet Gault bei der Isomerisierung von Alkanen mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen in der Kette die intermediäre Bildung eines Fünfrings.



3-Methylpentan, 2-Methylpentan und n- Hexan stehen etwa im Verhältnis 1 : 2 : 2, d.h. die Bindungen des Fünfringes werden statistisch gebrochen. Höffkes,der als erster den Anteil der beiden oben beschriebenen Reaktionswege der Isomerisierung von Alkanen zu Isoalkanen bestimmen konnte, findet - entsprechend dem Reaktionsschema über einen Fünfring - keine mehrfach verzweigten Kohlenwasserstoffe, da beim Einsatz von n- Hexan auf dem Platin keine Dimethylbutane entstehen.

e. Hydrierende Spaltungen



können sowohl auf dem Träger (23, 24) als auch auf dem Metall (25) und nach einem bifunktionellen Mechanismus (26) erfolgen. Die Reaktion auf dem Träger ist allerdings nur bei sehr speziellen Betriebsbedingungen beobachtet worden (24).

Wichtig bei der Untersuchung ist die Tatsache, daß die Produktverteilung bei der Spaltreaktion Aufschluß darüber geben kann, welche Katalysatorklasse die Spaltreaktion katalysiert hat.

Bei Reaktionen auf dem Träger findet die Spaltung im Wesentlichen in der Mitte des Moleküls statt , ist dagegen Hydrogenolyse auf dem Metall der vorherrschende Reaktionsmechanismus, werden vor allem die endständigen Gruppen abgetrennt.

Messungen von Sinfelt (25) und Hunter (27) der Spaltung von Heptan auf einem reinen Platinkatalysator (Sinfelt) und einem Palladium-Aluminiumoxid- Kontakt (Sinfelt) , sowie einem chlorierten Platin-Aluminiumoxid-Kontakt (27), brachte für letzteren die Spaltproduktverteilung

$$C_4 \simeq C_3 > C_5 \simeq C_2 > C_6 \simeq C_1 \quad ,$$

während Sinfelt die Spaltproduktverteilung für das relativ wenig selektive Platin und Palladium, wo die Molekülmitte nicht gespalten wird, angibt zu :

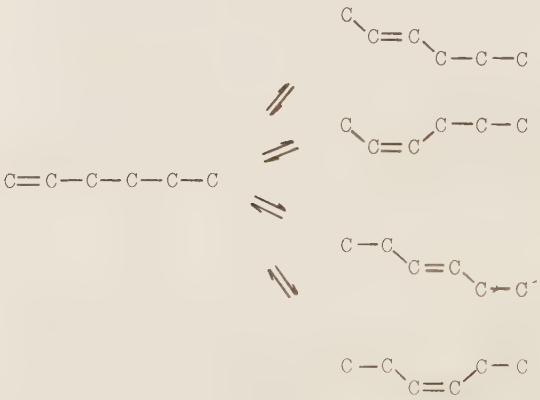
Spaltprodukt	Pt /Al_2O_3 Mol%	Pa /Al_2O_3 Mol%
C_1	31	46
C_2	13	4
C_3	17	o
C_4	16	o
C_5	9	4
C_6	14	46

f. Die " Koksbildung " genannte Abscheidung kohlenstoffreicher Polykondensations- und Polymerisationsprodukte gehört zu den Additionsreaktionen, d.h. zur Gruppe der heterolytischen Reaktionen. Vor allem diese Reaktionen begrenzen durch allmähliches Vergiften der Oberfläche des Katalysators deren Standzeiten , indem sie die aktiven Zentren seiner Oberfläche blockieren. (4)
Beim Reforming - Prozeß gelingt durch Legierungszusätze eine Unterdrückung dieser Koksbildung. Als es 1971 gelang, eine Entmischung der Komponenten (Platin-Iridium- Cluster) zu verhindern, konnten bimetallische Katalysatoren mit großem Erfolg beim Reformierprozeß eingesetzt werden. Die Ursache ist in der Eigenschaft des Iridiums zu suchen, die hydrierende Spaltung der Aufbauprodukte stark zu katalysieren, so daß sie sich nicht anhäufen können. Aus eben diesem Grund kommt natürlich der Einsatz reiner Iridium- Katalysatoren nicht in Frage, da die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in gasförmige Stoffe nicht erwünscht ist.

g. Dealkylierung

h. Doppelbindungsisomerisierung
Auch der multiple bond shift gehört als molekulare Umgruppierung zu den von Festkörperkatalysatoren mit sauren oder basischen Eigenschaften katalysierten heterolytischen Reaktionen. Da die Doppelbindungsisomerisierung nach Matsuura (29) auf Aluminiumoxiden eine Aktivierungsenergie von 7o kJ/mol , auf Siliziumaluminiumoxiden eine Aktivierungsenergie von 25 - 29 kJ/mol erfordert,

kann diese Reaktion bei Temperaturen bis etwa 380°C als schnell im Vergleich zu anderen Reaktionen der Alkene angesehen werden. Auf protonenaktiven Kontakten laufen Skelett- und Doppelbindungsisomerisierungen etwa mit gleicher Geschwindigkeit. Wegen der starken Abhängigkeit der Oktanzahl von der Lage der Doppelbindung (siehe Tabelle 3)[ROZ Octen-1 = 25 verglichen mit ROZ Octen-4 = 91](7) und der Eigenschaft der Olefine, bei Isomerisierungen die Doppelbindung in die Mitte des Moleküls zu verlagern (30), kommt den multiple bond shifts große Bedeutung zu.



2. Thermodynamische Daten

Bei den eigenen Untersuchungen an Katalysatoren dienten n-Hexan und Hexen-(1) als Probesubstanzen. Über die thermodynamischen Verhältnisse für einige Reaktionen dieser Substanzen sollen die Abbildungen 3 bis 9 Aufschluß geben.

Der Arbeit von Wiesner (31) wurden die Abbn 3-5 entnommen, die die Lage der Gleichgewichte bzw. die Gleichgewichtskonstanten für die hydrierende Spaltung und die Isomerisierung angeben. Die Gleichgewichtskonstanten für einige Spaltungsreaktionen zeigt auch die Abbildung 6 .

Abbildung 5 zeigt die Gleichgewichtskonzentration aller Hexene untereinander.

Die Gleichgewichtskonstanten für die Dehydrierung von n-Hexan und die Doppelbindungsisomerisierung von Hexen-(1) (Abbn. 7 und 8) wurden aus den thermodynamischen Daten (32) und (33) mit Hilfe der Zweiten Ulichschen Näherung berechnet. Eine Berechnung mit der Dritten Ulichschen Näherung brachte keine Verbesserung.

Wie Abbildung 3 zeigt, liegt die Gleichgewichtslage bei allen Spaltreaktionen stark auf der Seite der Spaltprodukte. Interessant ist auch die Tatsache, daß die K_p - Werte von der Stelle der Bindungsspaltung im Molekül abhängen : die K_p - Werte wachsen mit der Entfernung der Spaltstelle von der Molekülmitte (Kurven b, c und d in Abbildung 3).

Da die Verbindungen außer Methan thermodynamisch instabil sind, ist ein vollständiger Zerfall in die Elemente möglich. Der bei diesem Zerfall gebildete Koks führt zur Desaktivierung des Kontakts. Wiesner (31) hat gezeigt, daß dieser Prozeß langsam ist.

Abbildung 4 zeigt, daß mit steigender Reaktionstemperatur die einfach verzweigten und geradkettigen

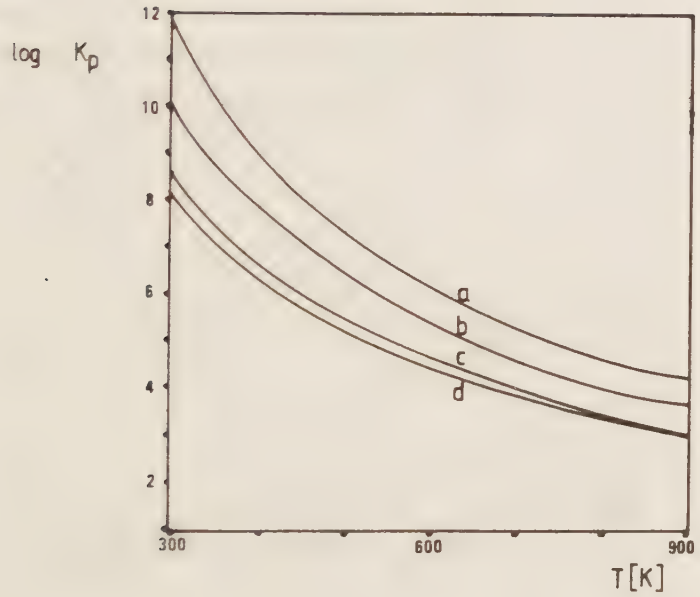
Kohlenwasserstoffe auf Kosten mehrfach verzweigter Kohlenwasserstoffe zunehmen. Wenn es gelingt, die Spaltreaktion weitgehend zu unterbinden und man als Produkt die besonders klopffesten Kohlenwasserstoffe 2,2-Dimethylbutan und 2,3-Dimethylbutan erhalten will, ist die Reaktion bei niedriger Temperatur durchzuführen.

Von den in Abb. 9 dargestellten Cyclisierungsreaktionen wurden bei der vorliegenden Untersuchung nur die Bildung von Methylcyclopentan beobachtet.

Abbildung 5 zeigt die Gleichgewichtskonzentrationen der Hexene. Auffällig ist der geringe Anteil des 3,3-Dimethylbuten-(1) (Kurve b) über den gesamten Temperaturbereich beim Einsatz von Hexen-(1).

Bei bifunktionellen Zentren laufen einige Reaktionen über die Olefine ab. Abbildung 7 zeigt, daß mit steigender Temperatur der Anteil der Olefine zwar stark zunimmt, das Gleichgewicht aber auf der Seite der gesättigten Produkte bleibt.

Abbildung 8 zeigt die Gleichgewichtskonstanten der Doppelbindungsisomerisierungsreaktionen.
Die Abbildung macht deutlich, daß bei Temperaturen bis etwa 530 °C das Gleichgewicht auf Seiten der Doppelbindungsisomeren des Hexen-(1) liegt. Bei niedrigeren Temperaturen ($<$ 200 °C) überwiegt cis-Hexen-(2), bei höheren Reaktionstemperaturen ist dann mehr trans-Hexen-(3) zu finden.



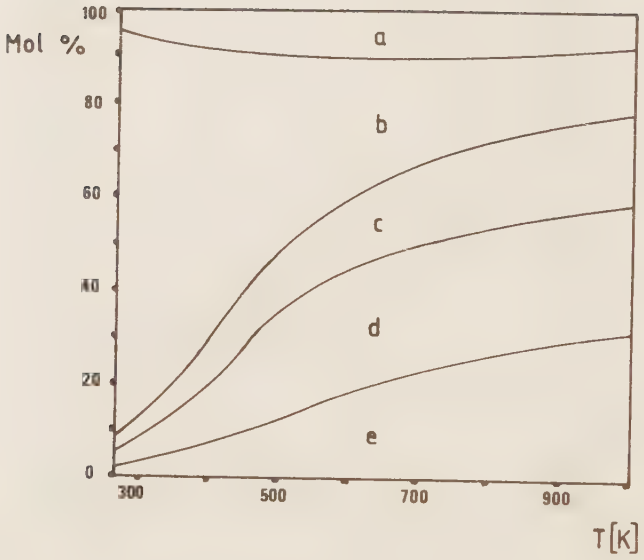
a $C_2H_6 + H_2 \rightleftharpoons 2\ CH_4$

b $C_5H_{12} + H_2 \rightleftharpoons C_5H_{12} + CH_4$

c $C_4H_{10} + H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + C_2H_6$

d $C_3H_8 + H_2 \rightleftharpoons 2\ C_3H_8$

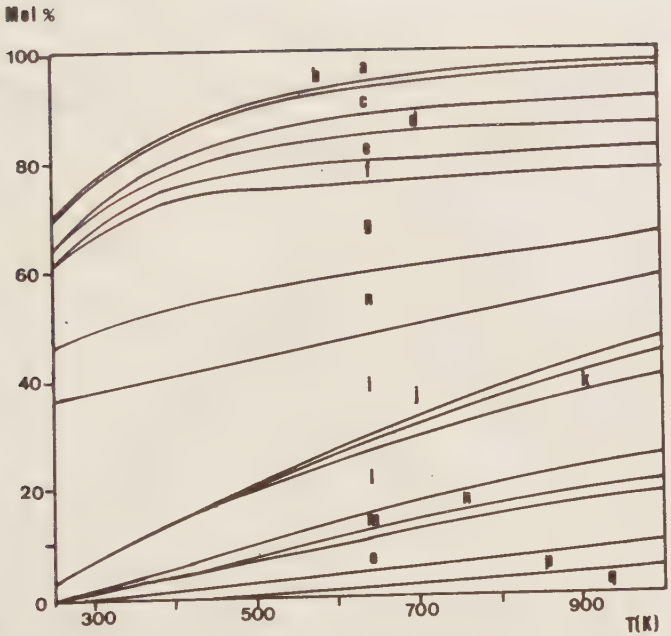
Abbildung 3: Gleichgewichtskonstanten der hydrierenden Spaltung als Funktion der Temperatur



a 2,3-Dimethylbutan
b 2,2-Dimethylbutan
c 3-Methylpentan
d 2-Methylpentan
e n-Hexan

Abbildung 4

Gleichgewichtskonzentration der Hexane als Funktion der Temperatur



a) 2,3-Dimethylbuten-(2)
b) 3,3-Dimethylbuten-(1)
c) 2,3-Dimethylbuten-(1)
d) 2-Ethylbuten-(1)
e) trans-4-Methylpenten-(2)
f) cis-4-Methylpenten-(2)
g) trans-3-Methylpenten-(2)
h) cis-3-Methylpenten-(2)
i) 2-Methylpenten-(2)
j) 4-Methylpenten-(1)
k) 3-Methylpenten-(1)
l) 2-Methylpenten-(1)
m) trans-Hexen-(3)
n) cis-Hexen-(3)
o) trans-Hexen-(2)
p) cis-Hexen-(2)
q) Hexen-(1)

Abbildung 5 : Gleichgewichtskonzentration aller Hexene als Funktion der Temperatur

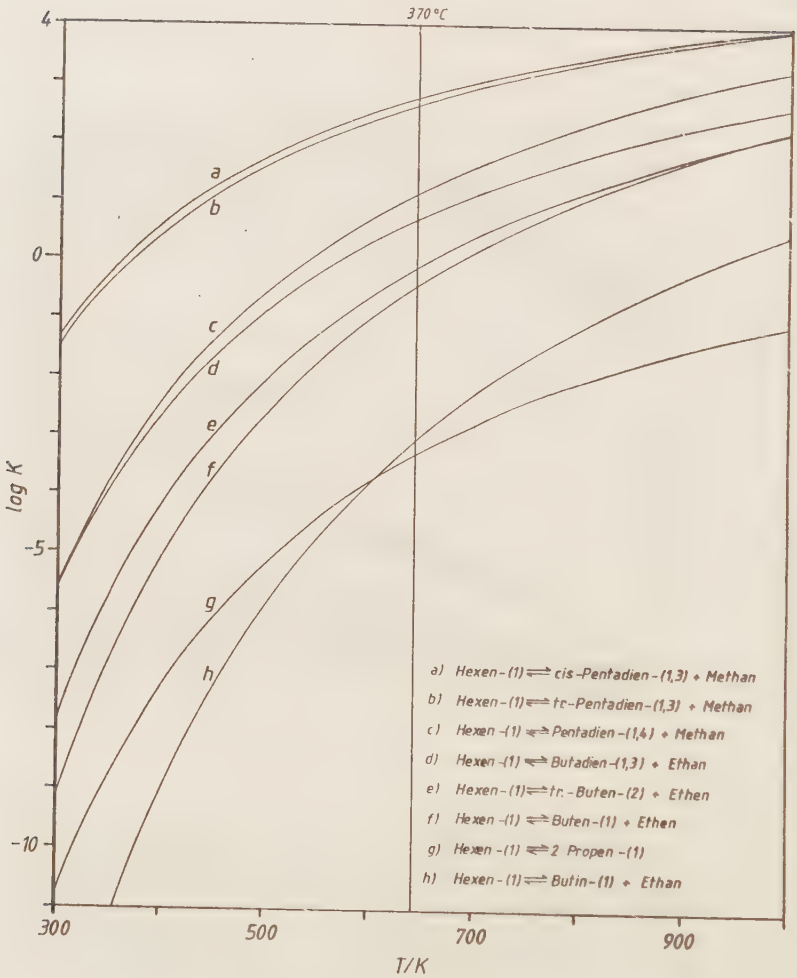
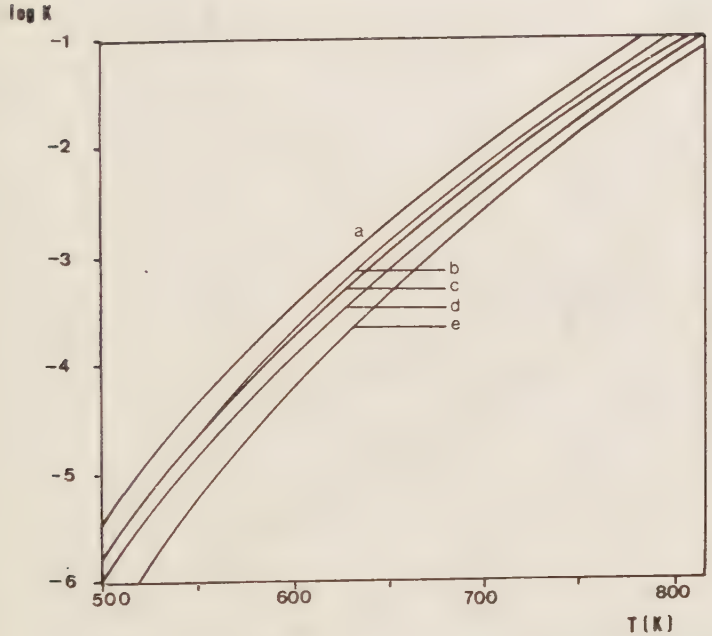


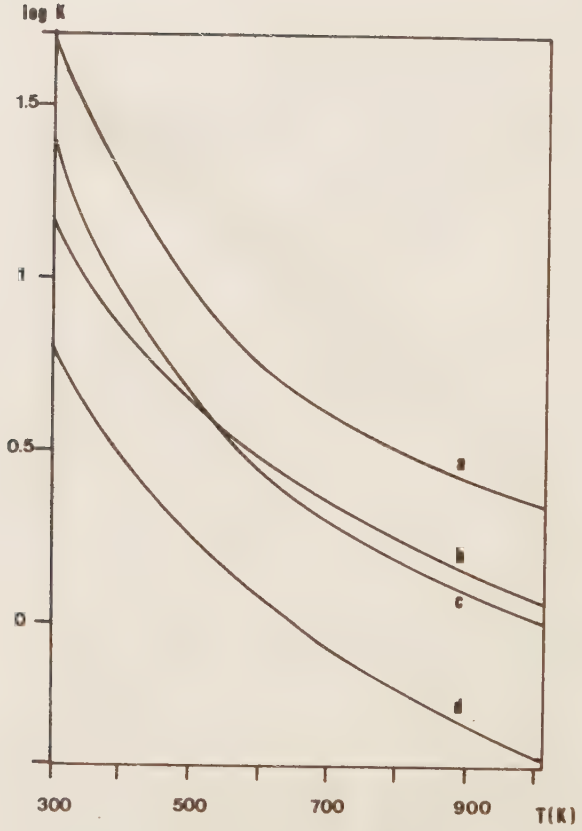
Abbildung 6

Gleichgewichtskonstanten der thermischen Spaltung von Hexen-(1)



a) Hexan $\rightleftharpoons$ trans-Hexen-(2) + H_2
b) Hexan $\rightleftharpoons$ cis-Hexen-(2) + H_2
c) Hexan $\rightleftharpoons$ trans-Hexen-(3) + H_2
d) Hexan $\rightleftharpoons$ cis-Hexen-(3) + H_2
e) Hexan $\rightleftharpoons$ Hexen-(1) + H_2

Abb. 7 : Gleichgewichtskonstanten für die Dehydrierung von n-Hexan als Funktion der Temperatur



a) Hexen-(1) $\rightleftharpoons$ trans-Hexen-(2)
b) Hexen-(1) $\rightleftharpoons$ cis-Hexen-(2)
c) Hexen-(1) $\rightleftharpoons$ trans-Hexen-(3)
d) Hexen-(1) $\rightleftharpoons$ cis-Hexen-(3)

Abbildung 8 : Gleichgewichtskonstanten für die Doppelbindungsisomerisierung von Hexen-(1)

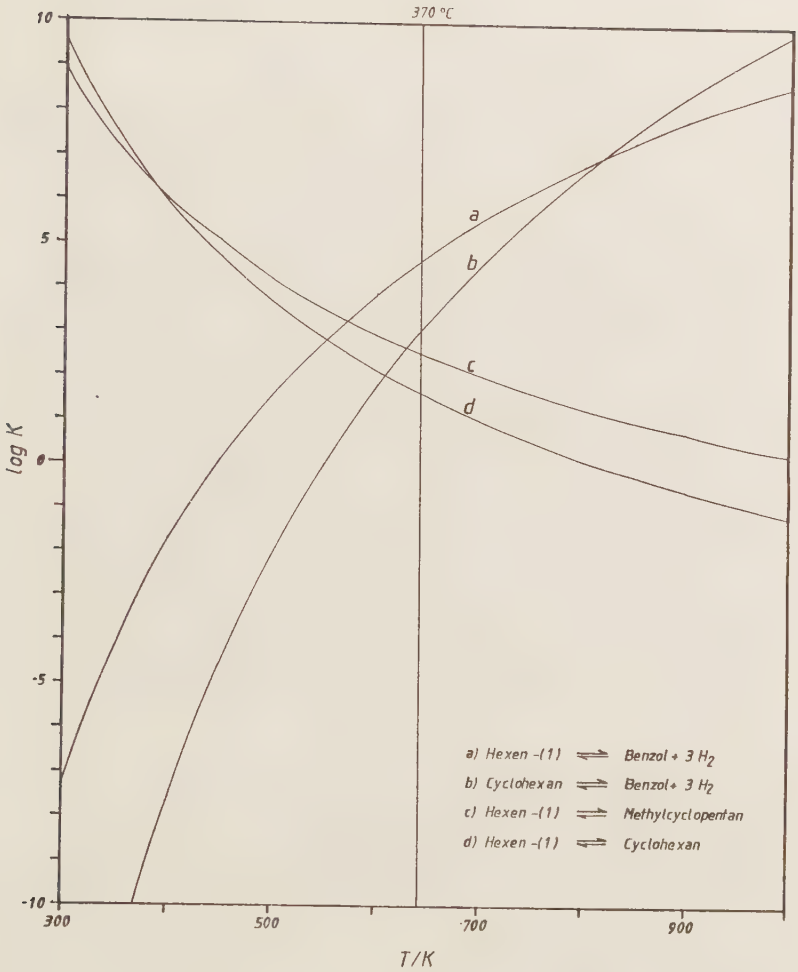


Abbildung 9: Gleichgewichtskonstanten der Cyclisierungsreaktionen von Hexen-(1) als Funktion der Temperatur

3. Eigenschaften der Katalysatoren

3.1. Die katalytischen Eigenschaften reiner Metalle

Die Metalle der Gruppe VIII sind für ihre hohe Aktivität vor allem in Hydrier- Reaktionen bekannt. Die Abstufung der Hydrieraktivität innerhalb der VIII. Gruppe kann so gedeutet werden, daß die d-Niveaus mit Elektronen des Adsorbats gefüllt werden.Diese Deutung der katalytischen Aktivität würde auch die deutliche Aktivitätserhöhung bei der Legierungsbildung (Mischkristalle) erklären: Durch Ausbildung eines gemeinsamen d- Bandes bei der Mischkristallbildung wird die Zahl besetzbarer Zustände deutlich erhöht. Clarke (34) beschreibt die Verbesserung der oxidativen Dehydrierung von Alkanen durch Zusätze von Gold zu Metallen der Gruppe VIII (Pt, Pd, Ir).

Die Aktivität und Selektivität ist innerhalb der Gruppe VIII gut untersucht an der hydrierenden Spaltung

$$C_2H_6+H_2 \longrightarrow 2\ CH_4$$

Für die Aktivität der Übergangselemente gibt Sinfelt (35, 36, 37, 38) für die zweite und dritte Übergangsreihe folgende relative Aktivitäten:

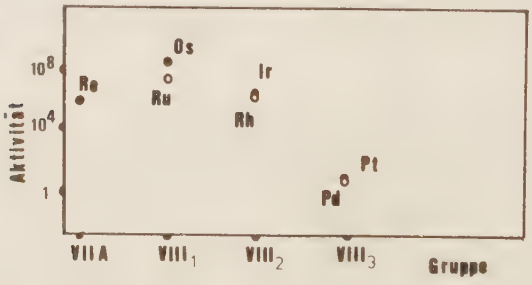


Abb. 10 relative Aktivitäten der zweiten und dritten Übergangsreihe in Abhängigkeit von der Gruppenzugehörigkeit im Periodensystem

Wichtig für die katalytische Wirksamkeit ist nicht nur die Stärke der Chemisorption, sondern auch die Geschwindigkeit, mit der die Adsorptionsbindungen eingegangen werden. Trotz der festeren Bindung der Reaktanden findet man bei den Metallen der Gruppen VIA und VIIA (Wolfram, Chrom, Mangan) nur relativ geringe katalytische Aktivitäten. Auch eine zu schwache Bindung zwischen Katalysator und Reaktand (z.B. bei den Metallen der Gruppe IB, Kupfer, Silber, Gold) wirkt sich negativ aus. Da die Chemisorption bei den Übergangselementen sehr schnell abläuft und sie weder zu stark noch zu schwach binden, sind sie ausgezeichnete Katalysatoren.

Mit der Einführung bimetallischer Katalysatoren (Exxon 1971) beim Reforming-Prozeß wurden den katalytischen Eigenschaften von Verbindungen der Metalle mit Metallen der Gruppe VIII besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da die Selektivität eines Metalls der Gruppe VIII durch geringe Zusätze anderer Metalle beeinflußt wird. So wird Cyclohexan zwar von reinem Ruthenium zu Benzol dehydriert, doch läuft auf diesem Metall zugleich auch eine Spaltreaktion ab. Durch Zusatz von Kupfer wird die Spaltreaktion unterdrückt, ohne daß die Dehydrierung wesentlich verlangsamt wird. Die im Vorwort erwähnten Platin/Rhenium und Platin/Iridium Katalysatoren, die Aufbaureaktionen gegenüber den reinen Metallen unterdrücken, sind ein weiteres Beispiel für die Wechselwirkung von Metallen bei bimetallischen Katalysatoren.

Diese Wechselwirkung ist auch zu beobachten, wenn es, wie bei den oben erwähnten Ruthenium-Kupfer-Katalysatoren, nicht zur Ausbildung von Mischkristallen kommt. Die Existenzdieser Wechselwirkung wurde von Sinfelt gezeigt, dabei beweisen Röntgen-Absorptionsspektrogramme das Vorliegen bimetallischer Cluster aus wenigen Atomen beider Metalle (39). Die Entwicklung von Clustern mit mehr als zwei Metallen ("Polymetall-Cluster") kann die Flexibilität der Katalysatorsysteme weiter erhöhen.

Reine Metall-Katalysatoren (in Form von Pulvern, Drahtnetzen, Schwamm, Mohr) werden i.a. nur bei relativ niedrigen Temperaturen eingesetzt. Hinsichtlich ihrer thermischen Belastung und ihrer Empfindlichkeit Katalysatorgiften gegenüber, sind Trägerkatalysatoren unproblematischer.

Aufgabe des Trägers ist es ,einen hohen Dispersionsgrad der aufgebrachten Metalle zu ermöglichen. Aus ökonomischen Gründen werden die Edelmetalle der Gruppe VIII fast ausschließlich als Trägerkatalysatoren eingesetzt. Auch bei ihnen ist aber dem Temperaturbereich, in dem die Reaktion stattfinden kann, durch die Tammann-Temperatur, bei der Sintervorgänge mit merklichen Oberflächen-, und damit Aktivitätsverlusten deutlich werden, eine obere Grenze gesetzt. Die grobe, von Tamman (40) aufgestellte Faustregel, setzt die Sinterung bei T_m = o.3 T_s mit T_s = Schmelztemperatur an.
Untersuchungen von Lieske (41) zeigen , daß bei Pt-Oberflächen kein Sintern bei Temperaturen unter 500°C beobachtet wurde. Auch hierbei ist die Vorbehandlung des Katalysators von großer Bedeutung: Der Verlust an Dispersität fällt nach einer Behandlung mit O_2 kleiner aus als nach Spülen mit Wasserstoff oder Argon. Die Ostwald -Reifung benannte Beschleunigung des Sinterprozesses durch O_2 kann nach diesen Untersuchungen erst wirksam werden, wenn die Pt^{IV} - Oberflächenverbindungen vollständig zerfallen sind.
Dautzenberg et.al. finden, daß eine H_2 - Hochtemperaturbehandlung (Ausheiztemperaturen > 800 K)
zu einer Stabilisierung der Pt - Dispersion gegenüber einer Argon- Behandlung führt. (42)

Der Sintervorgang wird natürlich erschwert, wenn die Beladung des Trägers mit Metall klein ist, d.h. die Metallkristallite räumlich getrennt vorliegen. Bei den hochschmelzenden Edelmetallen wird ein Dispersionsgrad nahe 1 erreicht bei einer Metall-Konzentration von bis zu 1 %, die Kristallite haben dann eine Größe ≤1 nm.

Bei größeren Platinanteilen ist die Metalldispersion dann unabhängig von der Platinmenge (1-3%), die Dispersion wird dann durch die Oberfläche des Trägers allein bestimmt.

Auch die Art der Platinverbindung hat Einfluß auf die Größe der Metallteilchen. Die Imprägnierung des Oxids geschieht im allgemeinen mit der wasserlöslichen Hexachloroplatinsäure oder mit der ammoniaklöslichen Verbindung $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$. Bei der Verwendung von H_2PtCl_6 wird das Platin erst kurz vor Gebrauch mit reduzierenden Gasen (i.a. H_2) bei erhöhter Temperatur formiert. Wird das Oxid mit dem Komplex $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ imprägniert, geschieht die Formierung durch thermische Zersetzung dieses Komplexes.

Die entstehenden Mikropartikel haben Durchmesser zwischen 20 und 100 Å. Neutrale Platinsalze führen dabei zu kleineren Partikeln als saure Platinsalze.

Zur Erzielung hoher Dispersionsgrade ist auch der Imprägniervorgang selbst von großer Bedeutung: So wird die Verteilung des Platins auf der Oberfläche durch die Eindampf - Temperatur und durch die Dauer der Einwirkung der Lösung des Platinsalzes auf das Oxid bestimmt.

Eine thermische Behandlung nach der Trocknung kann die Oberfläche vergrößern. Als Ursache dieses Effekts kommen Diffusionsprozesse in Frage, durch die die Hexachloroplatinsäure auch auf wenig adsorptionsaktive Stellen des Oxids gelangt.

Bei der Wahl der Reduktionstemperatur ist die schon erwähnte Tamman-Temperatur zu beachten, bei zu hohen Reduktionstemperaturen ist mit einer Verkleinerung der wirksamen Platinfläche durch Sinterungsprozesse zu rechnen.

Die Dispersion der Metalle auf dem Oxidträger hängt auch von der Behandlung vor dem Reduzieren ab. Daß vor allem die Art des Ausheizgases auf die Durchmesser der Metallpartikel großen Einfluß hat, beschreibt Ait-Ichou (43), der die Teilchengrößen nach der Behandlung mit verschiedenen reduzierenden und nicht reduzierenden Gasen mit TEM bestimmt. Auf diese Ergebnisse, im Sommer 1984 veröffentlicht, wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Platin liegt in den Reformierkatalysatoren als Metall vor (44), doch lassen sich nicht alle bei bimetallischen Katalysatoren verwendeten Metalle (Re) bis zur metallischen Stufe reduzieren.

Durch Metalle katalysierte Reaktionen können in zwei Gruppen eingeteilt werden (45) :

Nicht strukturempfindliche Reaktionen weisen zur Metallfläche direkt proportionale Reaktionsgeschwindigkeiten auf.

Strukturempfindlich nennt man Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit von der Geometrie der Oberfläche und der Anordnung der Platinatome auf der Oberfläche abhängt.

3.2 Bifunktionalität

Die dem Metall innewohnenden katalytischen Eigenschaften werden immer durch den Träger beeinflußt. Nachdem der Träger über viele Jahre lediglich eine Basis bereitstellen sollte, von der aus der Katalysator seine Aktivität entfalten konnte ohne vom Träger behindert zu werden, wurde dieses Konzept etwa 1949 mit der Entdeckung der Bifunktionalität verlassen. Der Träger, z.B. Al_2O_3 hatte nicht mehr nur die Aufgabe, das aufgebrachte Metall zu dispergieren und diese Dispersion aufrecht zu erhalten, sondern sollte selbst katalytisch wirken. Natürlich war die katalytische Wirksamkeit schon vorher bekannt (Aluminiumoxid katalysiert Alkoholdehydratation schon seit 1797) ; Aluminiumoxid vermag nicht nur H - H Bindungen, sondern bei steigender Reaktionstemperatur auch C - H und C -C Bindungen zu aktivieren (Doppelbindungsisomerisierungen und cis / trans - Isomerisierungen der Alkene z.B. bei Zimmertemperatur).
Daß gleichzeitig und unabhängig voneinander saure Zentren und Metalle die Umwandlung katalysierten, wurde durch den Einsatz acidischer Träger wie SiO_2-Al_2O_3 , später auch halogenisiertes Aluminiumoxid, zu einer der Grundlagen des Reforming-Prozesses.

Kennzeichnend für die bifunktionelle Katalyse ist das Entstehen eines Zwischenproduktes auf dem metallischen Katalysator, das dann auf der zweiten Komponente, dem Oxid, zum Produkt reagieren kann. Oft zitiert ist eine der wichtigsten Reaktionen beim Reformierprozeß, die Skelettisomerisierung der Alkane : auf dem typischen Hydrier-Dehydrier-Katalysator Platin wird das eingesetzte Alkan zum Alken dehydriert, anschließend auf dem Oxid isomerisiert und gelangt wieder auf das Metall, wo es im letzten Schritt zum Isoalkan hydriert wird. Durch

räumliche Trennung des aktiven Oxids vom Metall (auf einem inaktiven Träger) konnte Weisz (14) als erster zeigen, daß tatsächlich ein Zwischenprodukt bei der bifunktionellen Katalyse gebildet wird. Im nächsten Kapitel wird aber anhand einiger , für den Reformierprozeß typischer Reaktionen deutlich, daß viele Reaktionen, parallel zum bifunktionellen Mechanismus, auch auf dem Metall allein ablaufen können. Durch Vergiftung der oxidischen Komponente (19) ist es aber oft möglich, Aussagen über die Anteile der Reaktionen

$$A \xrightarrow{\text{Metall}} B \xrightarrow{\text{Oxid}} C$$

bzw.

$$A \xrightarrow{\text{Metall}} C$$

zu machen.

3.3. Die Oxidkomponente

3.3.1. Aluminiumoxid

Über die katalytischen Eigenschaften der Aluminiumoxide wurde schon in 3.2. kurz berichtet. Die als Träger gebräuchlichen Modifikationen η-und γ-Aluminiumoxid haben defekte Spinell - Gitter, die sich lediglich in der Art der Defektstellen und der Anordnung der Kationen in den tetraerdischen Lücken unterscheiden. Neben den beschriebenen Reaktionen bei Zimmertemperatur (3.2.) wird bei höheren Temperaturen die Etherbildung aus Alkoholen (4oo K) und die Skelettisomerisierung von Alkenen (6oo K) katalysiert, letztere besonders vom aktiveren η - Aluminiumoxid (46,47)

Die katalytisch aktiven Zentren entstehen durch chemische Reaktionen bei der Temperaturerhöhung von Aluminiumoxiden, bei denen physikalisch adsorbiertes und chemisch gebundenes Wasser eine entscheidende Rolle spielt. Vor der Desorption bei Temperaturerhöhung kommt es zu einer Reaktion der OH-Gruppen, wobei viele unterschiedliche Zentren auf der Aluminiumoxidoberfläche entstehen. Zahl und Art dieser Zentren hängen nicht nur von der Modifikation des Aluminiumoxids, sondern auch von der Ausheiz- und Calcinierungstemperatur ab. Über Versuche, die Vielfalt reaktiver Zentren durch Oberflächenmodelle zu erklären, berichten viele Autoren (48,49).

Art und Zahl der aktiven Zentren werden oft mit Hilfe von Vergiftungsexperimenten charakterisiert; bei diesen Experimenten werden Moleküle eingesetzt, deren chemisches Verhalten bekannt ist und die die Reaktion in bestimmter Weise vergiften. Hollenberg und Höffkes (48,19) berichten über solche Experimente; Tabelle 5 gibt eine Übersicht über einige Zentrenarten und die zur Vergiftung verwendeten Moleküle.

Die Interpretation von Vergiftungsexperimenten ist i.a. sehr schwierig. Doppelbindungsisomerisierung und Alkoholdehydratisierung laufen z.B. auf unterschiedlich

Art des Zentrums	vergiftende Moleküle
Lewissäureplätze	Wasser
	Amine
	Nitrile
	Ketone
	Heterocyclen (N)
Brönstedsäureplätze	Heterocyclen (N)
	Amine
Basische Zentren	CO_2
	BF_3
	Phenole
	Carbonsäuren
Oxidierende Zentren	Phenothiazin
	Perylen
Reduzierende Zentren	Tetracyanoethylen
	Trinitrobenzol

Zentrenarten und selektive Katalysatorgifte

Tabelle 5

sauren Zentren ab. Bei der Dehydratisierung von Isopropanol sind zwei Zentrenarten beteiligt (50). Während aber keine Lewissäurezentren nachzuweisen sind, konnten Vergiftungsexperimente mit Pyridin die Beteiligung dieser Zentren bei der Ätherbildung bestätigen (51). Bei Austauschreaktionen finden Rosynek et al. Hinweise darauf, das sogar qualitativ unterschiedliche Austauschplätze für den Methan / D_2 - Austausch und andere Austauschreaktionen existieren (52,53)

Da nach Ghorbel (54) auch Lewissäureplätze mit oxidierendem und Lewisbaseplätze mit reduzierendem Charakter existieren, ist von mindestens 10 qualitativ unterschiedlichen aktiven Zentren auszugehen.

3.3.2. Titandioxid

Nachdem Tauster et al. (55-57) beobachtet hatten, daß die Reduktion von Metall/TiO_2-Katalysatoren bei 773 K die Chemisorption von H_2 und CO nahezu vollständig unterdrückt ohne die Teilchengrößen wesentlich zu verändern, und die für diese Erscheinung den Begriff "strong metal-support interaction" (SMSI) prägten, kommt in den letzten Jahren dem Träger Titandioxid wachsende Bedeutung zu. In 3.4. wird über diese und andere Metall-Träger Wechselwirkungen berichtet.

Auch vor der Beobachtung des SMSI-Phänomens war TiO_2 als effektiver Träger bei vielen katalytischen Reaktionen bekannt. Die Reduktionstemperaturen lagen i.a. zwischen 473 und 673 K. Besonders vorteilhaft ist der TiO_2-Träger bei Reaktionen, die die Dissoziation von NO oder CO beinhalten. Solymosi (58) beobachtet, daß die Bildung von NCO Oberflächenspezies bei der NO + CO katalytischen Reaktion auf bei 673 K reduziertem Pt/TiO_2 viel schneller erfolgt als bei Pt/Al_2O_3, Pt/MgO oder Pt/SiO_2 (59,60,61). Als sehr effektiv erwies sich TiO_2 auch bei der Methanbildung aus CO_2 und CO bei der Dissoziation von CO (62). Als aktive Zentren wirken nach Solymosi (63) die Grenzlinien zwischen dem Katalysator und dem Träger, so daß die Wechselwirkung zwischen Metall und Träger auch bei kleineren Dispersionen wirksam ist. In den oben zitierten Arbeiten führte die Reduktion von Rh/TiO_2 bei oder oberhalb von 773 K nicht zu besseren Katalysatoren.

Die gute katalytische Wirksamkeit auf Titandioxid gebrachter Metalle ist danach nicht von dem Phänomen abhängig, daß die H_2 oder CO-Adsorption unterdrückt wird. Diese Reaktionen werden augenblicklich von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht (64,65). Daß die Hochtemperaturreduktion (HTR) bessere Katalysatoren liefert, daß also die starke Wechselwirkung SMSI überhaupt mit den günstigen Auswirkungen des Trägers TiO_2 in Zusammenhang

zu bringen ist, ist also nicht klar. Ein Grund für widersprüchliche Interpretationen liegt wohl in der Tatsache, daß die Bestimmung von Dispersion und Oberfläche von Metall / TiO_2 - Proben, die bei großen Temperaturen reduziert wurden, sehr schwierig ist.

Modifikation	Rutil	Anatas	Brookit
Dichte g/cm^3	4.24	3.90	4.14
Kristallsystem	tetr.	tetr.	orh.
Raumgruppe	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}
intern,	$P4_2/mmm$	$I\ 4_1/amd$	P b c a
Kantenlängen (A) der Einheitszelle	a= 4.58 c= 2.95	a= 3.78 c= 9.51	a= 9.25 b= 5.46 c= 5.16

Tabelle 6 Dichten und Kristalldaten der TiO_2-Modifikationen

Die Auftragung der Edelmetalle auf das TiO_2 erfolgt i.a. analog zu der Herstellung von Al_2O_3/Pt - Katalysatoren entweder durch wäßrige Lösungen der Hexachloroplatinsäure, durch ammoniakalische Lösungen des Komplexes $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ oder durch Lösungen der Chloride des Edelmetalls, die auf Suspensionen des Titandioxids aufgetragen werden. Einzelheiten der Präparation der Katalysatoren in 4.4.

Tabelle 6 informiert über die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der TiO_2-Modifikationen. Die Gitter der Modifikation Rutil und des bei den Untersuchungen eingesetzten Anatas (tetragonal) können als Ionengitter angesehen werden.

3.4. Wechselwirkungen zwischen oxidischer und metallischer Komponente bei bifunktionellen Katalysatoren

Von Interesse bei der Betrachtung von Wechselwirkungen zwischen Träger und Metall sind besonders die Änderungen der katalytischen Eigenschaften des Metalls durch andere Systemvariable. Schwierig bei der Untersuchung von Wechselwirkungen ist besonders die Definition eines Referenzsystems, das den nicht modifizierten Zustand des Metalls beschreibt. Metalle mit großer Dispersion können durch kolloidale Dispersionen, Aerosole oder Matrix- isolierte Cluster (66) auch ohne Träger dargestelltwerden, doch sind die katalytischen Anwendungsmöglichkeiten solcher Systeme begrenzt. Das Aufbringen vorformierter Metallteilchen auf verschiedene Träger durch Kolloide oder Abscheidung von Metalldämpfen ist zwar möglich (67), doch ist die Katalysatorstärke solcher Kontakte schwächer als bei normalen chemischen Methoden.

Ein weiteres Problem ist die Reinheit der Oberflächen: Es muß sicher gestellt werden, daß die verschiedenen Träger auch gleich saubere Oberflächen aufweisen. Verschiedene Gehalte z.B. an Cl^- können Effekte zeigen, die auch mit unterschiedlichen Teilchengrößen oder Metallkonzentrationen zu erklären sind (68).

Gallezot (69) beobachtete, daß kleine Metallpartikel in Zeolit- Katalysatoren die Acidität des Trägers ändern, während auch ihre eigene Säurestärke geändert wird. Bei hinreichend engem Kontakt zwischen Metall und Trägern wird also die elektronische Struktur der Metall-Teilchen durch den Träger beeinflußt. Es steht so ein Mittel zur Verfügung, die Eigenschaften der Metalle über diese Wechselwirkungen zu ändern (70).

Eine wichtige Art von Metall-Träger- Wechselwirkung

ist auch die Wanderung (" spillover ") aktiver Spezies vom Metall zum Träger.

Molekularer Wasserstoff, der auf Metallen wie Platin dissoziiert, wird so chemisorbiert. Dieser (atomare) Wasserstoff kann auf den nichtmetallischen Teil des Katalysators wandern. Dieser " Hydrogen Spillover " genannte Effekt wurde zuerst an Pt / Al_2O_3 - SiO_2 Katalysatoren und bei Platin auf Kohlenstoff - Katalysatoren beobachtet (71).

Bond (72) und Fujimoto (73) berichten über einen "Reverse Hydrogen Spillover " Effekt : Der Kohlenwasserstoff gibt auf dem Träger Wasserstoff ab, der zum Metall (Platin) wandert und dort molekular desorbiert wird. Da beim Reformierprozeß (1.2.) intermediäre Dehydrierungen stattfinden, kommt diesem Effekt große Bedeutung zu. Über das Leitungsband des Oxids wandert ein Elektron über die Phasengrenze Platin / Oxid. Die Leitfähigkeit, die den Übertritt des Wasserstoffs auf das Oxid ermöglicht, wird durch Wasser zur Verfügung gestellt, das nach Messungen von Boudart an Pt/WO_3 als Mitkatalysator von entscheidender Bedeutung ist (74). Bei Platin/Ce-Y-Zeolithen fand Vannice (75), daß auch organische Verunreinigungen (Anthracen und Perylen) diese Brückenbildner-Funktion des Wassers übernehmen können. Durch Wasser begünstigte Austauschreaktionen beobachtet auch Denecke (76), der in feuchten Systemen auch bei relativ niedrigen Temperaturen (kleiner als 100 °C) einen erheblichen Spillover-Effekt nachweist.

Gerade in jüngster Zeit werden viele Untersuchungen veröffentlicht, die sich mit durch Teilchengrößenunterschiede (der Metalle) verursachte Effekte in Systemen beschäftigen, bei denen man nur eine schwache Wechselwirkung vermutet. Diese Messungen sind auch als Referenz- für die möglichen Auswirkungen stärkerer Wechselwirkungen wichtig. Die vielen Techniken, die zur Untersuchung der

kleinen Teilchen zur Verfügung stehen, geben Auskünfte über die Geometrie und energetische und elektronische Eigenschaften der Teilchen.

Die energetischen Eigenschaften (Kohäsion) sind nur schwer zu untersuchen. Interessant sind die Ergebnisse von Borel (61), der für Goldteilchen eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Teilchengröße findet: der Schmelzpunkt für Teilchen, die kleiner sind als 20 Å liegt etwa 500 °C unter dem größerer Teilchen.

Für die Untersuchungen geometrischer Eigenschaften stehen eine ganze Reihe analytischer Methoden zur Verfügung: Aussagen über Form und kristallographische Eigenschaften und die Struktur der Teilchen liefern Röntgenabsorptions-Feinstrukturuntersuchungen (EXAFS) (77), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)(78,79,80) und Röntgenkleinwinkelstreuungs-und Röntgenbeugungsexperimente (SAXS)(69).

Um Auskünfte über die Bandstruktur, die Bindungsenergien und Wechselwirkungen der Elektronen mit Strahlungsfeldern zu erhalten, werden magnetische Resonanzmethoden (NMR)(81,82), Röntgen und UV-Photoelektronenspektroskopie (83) sowie Mößbauer- und Röntgen-Absorptionsspektroskopie (69,84) eingesetzt. Auch Bestimmungen z.B. der spezifischen Wärmen (82) im fernen Infrarot helfen bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften.

Änderungen der Aktivität und Selektivität der Metallkomponente von Al_2O_3 / Pt Katalysatoren, die nicht nur vom Alter der Katalysatoren, sondern auch von der Behandlung vor der Lagerung abhängig sind, beobachten Burch et al. (65).

Insbesondere ist der Verlust an Hydrocrack-Aktivität mit steigender Reaktionstemperatur abhängig vom Zustand des Platins: liegt es anfangs als Metall vor, ist der Aktivitätsverlust kleiner als bei Katalysatoren, bei denen der Anfangszustand Platinoxid ist (65). Nach Somorjai (84) findet das Hydrocracking an einzelnen Oberflächen-Platinatomen statt. Diese Atome sitzen mit niedriger Koordination an Ecken, Kanten und Stufen. Den Aktivitätsverlust bei hohen Ausheiztemperaturen (> 923 K) könnte eine schnelle Verminderung der Oberflächenrauhigkeit erklären. Duarte und Martin (85) finden, daß gut getemperte Proben (Pt/SiO_2) eine um drei Größenordnungen niedrigere Hydrocrackaktivität aufweisen als schwach getemperte Proben. Dies deutet darauf hin, daß nahezu keine besonderen Zentren mehr an der Oberfläche existieren.

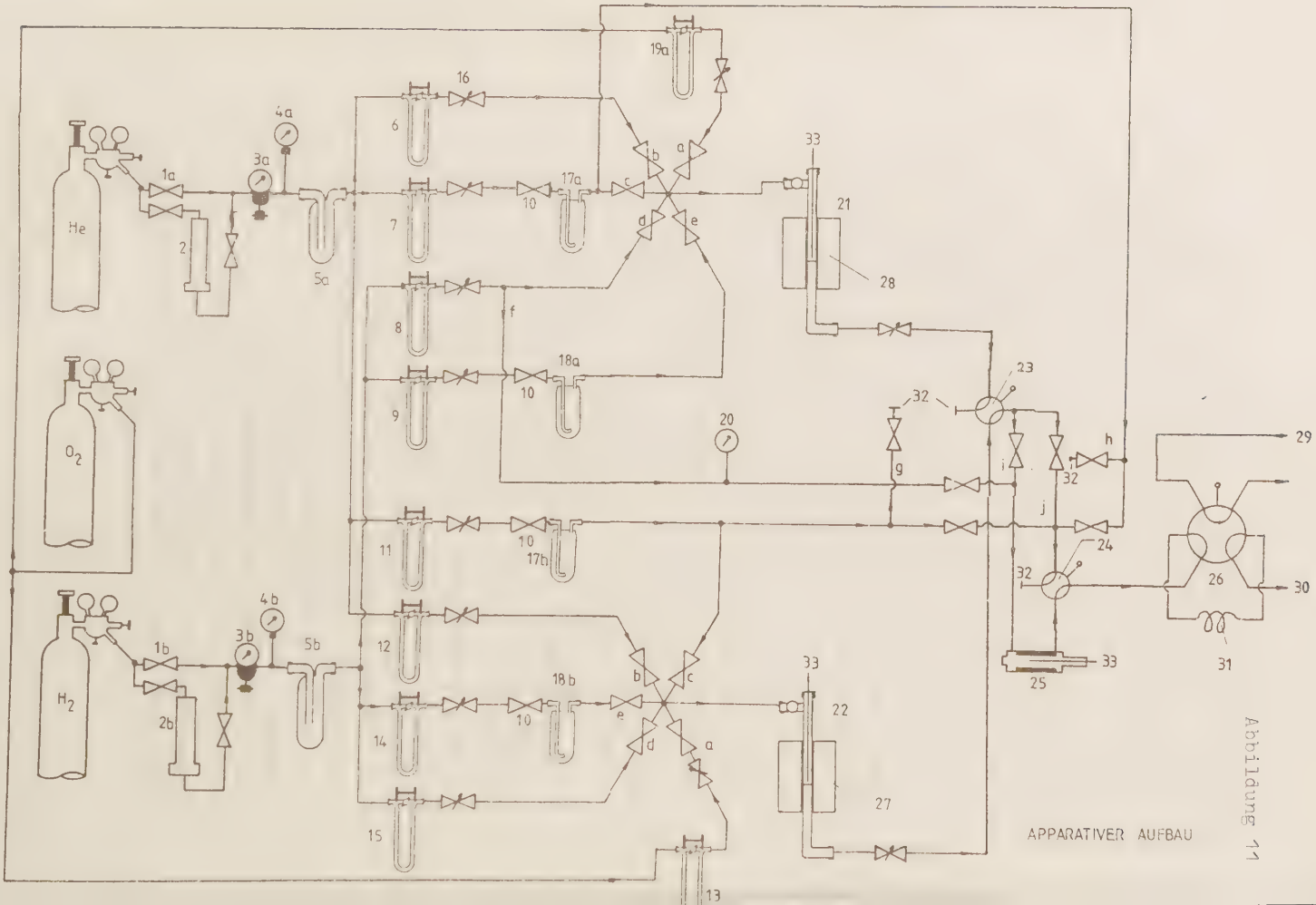
Wird die Reduktion des Oxids bei relativ niedrigen (723 K) Temperaturen vorgenommen, entsteht durch das Entfernen der Sauerstoffatome ein defektreiches Gitter. Vor allem nach längerem Tempern bei 723 K (also knapp unterhalb der Tamman-Temperatur des Platins) wird die so entstandene, an aktiven Zentren reiche Struktur wenig anfällig für Umordnungen auch bei hohen Ausheiztemperaturen. Wird das Oxid gleich bei hoher Temperatur reduziert, sind Umordnungen möglich und die Zahl der entstehenden Zentren ist relativ klein.

4. Versuchsdurchführung

4.1. Apparativer Aufbau

Der prinzipielle Aufbau der Apparatur ist in Abb. 11 dargestellt. Neben ihrer Vielseitigkeit ist der wichtigste Vorteil der Anlage die Möglichkeit, zwei Katalysatoren gleichzeitig zu untersuchen. Der Abbildung kann man entnehmen, daß nach der Druckminderung und Reinigung der Gase eine Aufteilung in zwei getrennt aufgebaute Apparate erfolgt, mit getrennten Gasmisch - und Regeleinrichtungen und getrennten Reaktoren. Da ein Hydrierreaktor nur bei einigen Meßreihen eingesetzt wurde, ist der Hydrierreaktor von beiden Meßapparaturen (im Folgenden mit A und B bezeichnet) zu benutzen. Die Produkte können dann entweder abwechselnd einem oder zwei Gaschromatographen zur Analyse zugeführt werden. Als Vorbehandlungs-und Reaktionsgase können Helium, Wasserstoff und Sauerstoff in beliebigen Mengen gemischt werden (bis zu 3oo ml/min) oder in reiner Form für die durchzuführenden Untersuchungen verwendet werden. Die Sättiger 17 und 18 ermöglichen die kontinuierliche Zugabe von Einsatzkohlenwasserstoffen. Eine diskontinuierliche Zugabe von Kohlenwasserstoffen oder Katalysatorgiften kann durch ein Septum am Reaktorkopf (28) erfolgen. Die Leitungen bestehen aus 1/8 Zoll dicken Kupferrohren mit 2mm Innendurchmesser. Die Glasbauteile (Reaktoren, Sättiger, Kühlfallen und Strömungsmesser) wurden mit Sovirell SVL 15 Glasverschraubungen an die weichgeglühten Kupferrohre angeschlossen.Die Verbindungen mit den Ventilen wurden mit 1/8 Zoll Verschraubungen der Firmen Swagelock und Parker hergestellt. Um die Totvolumina klein zu halten, wurde vor dem Reaktorkopf der Verbindungspunkt aller Gasleitungen aus einem Messingblock gefräst (2omm x 3o mm x 1omm), dessen sechs Kanäle mit Absperrventilen zu schließen sind.

Die Gase wurden Stahlflaschen durch Druckminderventile entnommen. Für die Trocknung von Helium und Wasserstoff sowie des Trägergases Stickstoff, wurden verschiedene Verfahren benutzt.Die anfangs verwendeten ein Meter langen und 16 mm durchmessenden Stahlrohre, von denen eines mit BTS-Katalysator (Cu auf Silicagel) und eines mit Sicapent (P_2O_5 auf Silicagel) gefüllt waren, wurden durch Hochdruck - Oxisorb - Patronen (Messer - Griesheim) ersetzt, die für die Trocknung einer Stahlflaschenfüllung ausreichten. Später dann wurden Niederdruck-Oxisorb- Patronen eingebaut (Abb.11), die den Vorteil haben, auch ohne Stahlflaschenwechsel ausgetauscht werden zu können. Nach der Trocknung wird mit den Feindruckreglern 3 der zum Betrieb der Kapillar-Strömungsmesser notwendige konstante Vordruck (meist 1 bar) eingestellt. Zur Überprüfung dieses Drucks und seiner Konstanz dienen die Manometer 4. Zur weiteren Trocknung gelangen die Gase dann zu den mit 3Å Molekularsieb (ausgeheizt bei 4oo°C)gefüllten Kühlfallen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Danach werden die Gase auf die beiden Teilapparate A und B aufgeteilt. Das Leitungsstück zwischen dem Reaktorkopf und Sechs-Leitungen- Verbinder ist der einzige Teil der Apparatur, der sowohl während der Reaktorvorbehandlung , als auch während der Messung (dann von Kohlenwasserstoffen) durchströmt wird, so daß dort eventuell adsorbierte Kohlenwasserstoffe einen frischen Kontakt vergiften könnten.An dieser Stelle sei angemerkt, daß die Länge dieser Leitungsstücke verdreifacht wurde, ohne daß ein Einfluß auf die zeitliche Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators festgestellt werden konnte. Offensichtlich können alle adsorbierten Kohlenwasserstoffe von den Kupferrohren nach dem Ausheizen durch Spülen (ca.3oo sec) mit Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 5o ml/ min von den Rohren entfernt werden. Durch verschiedene Einstellung der Teilströme b und c oder d und e können beliebige Kohlenwasserstoff / Tägergasverhält-



APPARATIVER AUFBAU

Abbildung 11

Verzeichnis der Bauteile zu Abbildung 11
Apparativer Aufbau

1a , 1b	Absperrventile
2a , 2b	Niederdruck - Oxisorb - Patronen
3a , 3b	Feindruckregler
4a , 4b	Manometer
5a , 5b	Kühlfallen
6 - 9	Kapillar - Strömungsmesser
1o	Absperrventil
11 - 15	Kapillar - Stömungsmesser
16	Feinregulier - Nadelventile
17a,17b	Sättiger (Helium)
18a,18b	Sättiger (Wasserstoff)
19	Kapillar - Strömungsmesser (Sauerstoff)
2o	Manometer
21	Klappbarer Heizofen A
22	Klappbarer Heizofen B
23 , 24	Vierwegehahn
25	Hydrierreaktor
26	Injektionsblock (Sechswegehahn)
27	Reaktor B
28	Reaktor A
29	Stickstoff vom Gaschromatographen
3o	Ausgang zum Gaschromatographen
31	Dosierschleife
32	Ausgang zur Abluft
33	Thermoelemente

nisse und damit verschiedene Partialdruckverhältnisse eingestellt werden. Eine Änderung der Partialdruckverhältnisse kann auch durch verschiedene Temperaturen der Wasserbäder erreicht werden, in die die Sättiger 17 und 18 eingetaucht werden können. Die Temperatur der Wasserbäder kann mit Thermostaten der Fa. Haake geregelt werden. Die Mischung von mit Kohlenwasserstoffen beladenen und unbeladenen Gasströmen ist aber schneller einzustellen und leichter zu reproduzieren. Mit den Strömen a konnte der Einfluß von Sauerstoff auf die Katalysatoren untersucht werden. Mit den Strömen g und h konnten die Sättiger nach Füllung mit Einsatzkohlenwasserstoffen mit Helium oder Wasserstoff gespült werden, um so die eingedrungene Luft auszutreiben, ohne den Katalysator zu vergiften. Der Teilstrom f versorgt den Hydrierreaktor 25 mit zusätzlichem Wasserstoff. Er wurde benutzt, um bei der Messung von Olefinen mit Helium die gaschromatographische Analyse zu vereinfachen, da nicht alle struktur- und doppelbindungsisomeren Alkene von der Säule getrennt werden. Je nach Stellung des Vierwegehahns 24 wird der Gasweg i durch den Hydrierreaktor oder der Gasweg j ohne Hydrierreaktor zum Einlaßteil des Chromatographen 31 freigegeben. Die Sättiger 17 und 18 sind mit einem Septum-Verschluß versehen, so daß Kohlenwasserstoffe ohne das Eindringen von Luft nachgefüllt werden können. Um die Strömungsgeschwindigkeiten bei festen Teilströmen schnell ändern zu können, sind den beiden Reaktoren Feinregulier-Nadelventile nachgeschaltet. Ein Einfluß der Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten in einem Apparaturteil A auf den anderen Teil B konnte bei den üblichen Strömungsgeschwindigkeiten (bis etwa 1oo ml / min) nicht beobachtet werden.

Die Öfen zur Beheizung der Reaktoren sind aus zwei zusammenklappbaren zylindrischen Halbschalen aufgebaut, so daß die Katalysatoren in den Reaktoren einfach ausgetauscht werden können.

Die Heizöfen erlaubten Betriebstemperaturen bis etwa 1000°C. Die Regelung der Ofentemperatur erfolgte mit einem PDPI-Regler der Fa. Metrawatt, als Temperaturfühler diente ein NiCr-Ni - Thermoelement, dessen heiße Lötstelle in unmittelbarer Nähe der senkrecht angeordneten Heizwendel im Innern des Rohrofens in Höhe der Katalysatorfüllung angebracht war. Bei der Verwendung hochempfindlicher Detektor- Vorverstärker können diese durch die Regler gestört werden - in diesen Fällen wurden die Meß- und Ausheiztemperaturen durch konstante Wechselspannungen an den Heizwicklungen, die einem Stelltrafo entnommen wurden, erzeugt.

Die Temperaturkontrolle erfolgte in jedem Fall und bei allen Reaktoren durch ein Thermoelement (meist Eisen- Konstantan), dessen heiße Lötstelle mit Hilfe eines in alle Reaktoren eingebauten Thermoelement-Führungsrohres (1 in Abb.13) in das Innere der Katalysatorschüttung gebracht ist und dort die Temperatur mißt. Eine genaue Temperaturbestimmung ist möglich, indem man mit einem Präzisions-Spannungsgeber (Fa. Knick) eine Gegenspannung zur Thermoelement- Spannung aufbaut und nur die Differenz in einem empfindlichen Meßbereich mißt. Die so durchgeführte Kontrolle der Ofentemperatur bei der Heizung mit konstanter Spannung zeigte, daß kurzfristige Temperaturschwankungen kleiner als etwa 2 °C sind, und langfristige (innerhalb mehrerer Tage)kleiner als 5 °C gehalten werden können, wenn kühlende Zugluft und große Schwankungen der Labortemperatur vermieden werden können. Für die Niederdruckapparatur wurden verschiedene Reaktoren aus Duranglas (bis Temperaturen von 530 °C) und Quarz (größer als 530°C) eingesetzt, die sich vor allem in der Geometrie im Bereich der Katalysatorschüttung unterschieden. Zwei typische Reaktoren zeigen die Abb.12 und 13 . 1 bezeichnet das Thermoelement - Führungsrohr, das mit einer Sovirell SVL 15 Glasverschraubung und einer Silikongummi-Teflon-Dichtung am Reaktorkopf befestigt wurde.

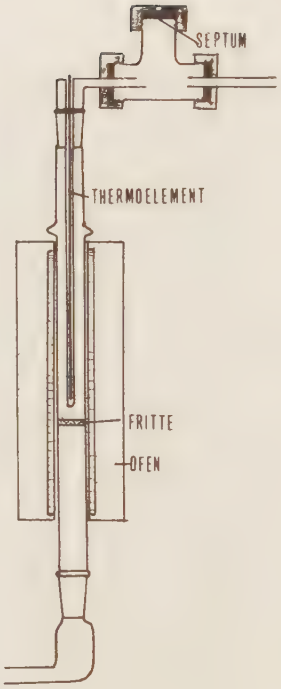


Abb. 12

Pos. 3 bezeichnet die Lage der mit einem Septum verschlossenen Öffnung im Reaktorkopf, durch die Einsatzkohlenwasserstoffe und Katalysatorgifte diskontinuierlich zugegeben werden konnten. Der Gaseinlaß 4 ist wie alle Glas- Kupferrohr-Verbindungen mit einem SVL - Glasgewinde und einem Silikongummi gedichtet, das gegen einen mit dem Kupferrohr hart- oder weichverlöteten Messing-Hohlzylinder drückt. Mit dem Glasschliff 5 wird der Reaktorkopf und das Reaktor-Unterteil 8 mit dem beheizten Mittelteil verbunden. Die Schliffe wurden durch Bienenwachs- Kolophonium gedichtet, ein Preßluftstrom gegen die beiden Schliffe schützte die Dichtungen gegen die vom Ofen abgestrahlte Wärme. Der Katalysator 6 lagerte auf einer Glas- oder Quarzfritte etwa in der Mitte der 2o bzw. 23 cm langen beheizten Zone. Die Reaktoren wurden senkrecht eingebaut, der Gaseinlaß 4 befindet sich oben, der Gasaustritt 9 unten.

Um die qualitative Auswertung zu vereinfachen, wurden die Produkte bei der Untersuchung von Olefinen in einigen Fällen durch einen nachgeschalteten Hydrierreaktor geleitet. Er war durch mit keramischen Ringen isolierte Heizdrähte mit einem Stelltrafo direkt beheizbar. Auch hier erfolgte die Temperaturmessung mit Thermoelement im Innern des Reaktors. Da die Ergebnisse mit dem Hydrierreaktor nur zur qualtitativen Bestimmung ausgewertet wurden, konnten Verfälschungen der quanti-

tativen Zusammensetzung der Reaktionsmischung gerade bei kurzer Betriebsdauer des Kontakts durch Adsorptionsgleichgewichte auf dem Hydrierkontakt in Kauf genommen werden, und deshalb die Betriebstemperatur des Hydrierkontakts sehr niedrig gewählt werden (T_{Hyd} = 11o ^{o}C). Spalt- ,Skelett- und Doppelbindungsisomerisierungen wurden so völlig unterdrückt, es konnten mehr als 97 % der eingesetzten Alkene hydriert werden. Als Hydrierkontakt wurden eingesetzt 5oo mg 1o% Pt auf Aktivkohle; dieser Kontakt zeigte die insgesamt besten Eigenschaften. Die Umschaltung auf den Betrieb mit Hydrierreaktor geschah mit dem Vierweghahn 24 in Abb.11.

Der Produktstrom, dessen Gesamtgeschwindigkeit mit einem dem Reaktor nachgeschalteten Feinregulierventil eingestellt werden konnte, wurde dem Injektionsteil des Gaschromatographen 26 zugeleitet. Verschiedene Dosierschleifen 31 ermöglichten eine Änderung der injizierten Kohlenwasserstoffmengen je nach Partialdruckverhältnissen. Die eingeleiteten Gasmengen betrugen zwischen 1oo und 4oo µl.

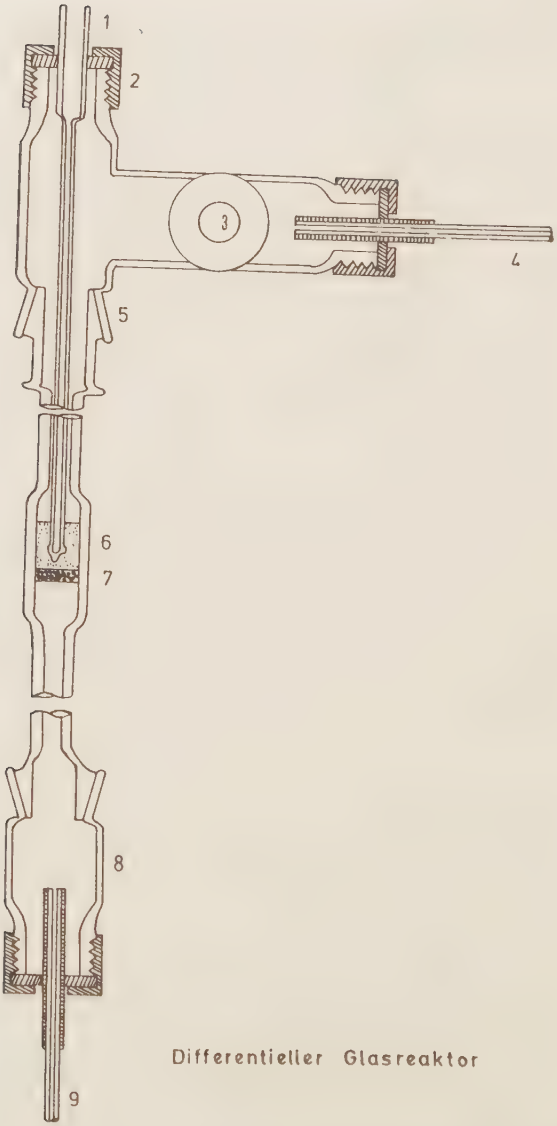


Abb. 13 Differentieller Glasreaktor für große Katalysatorvolumina

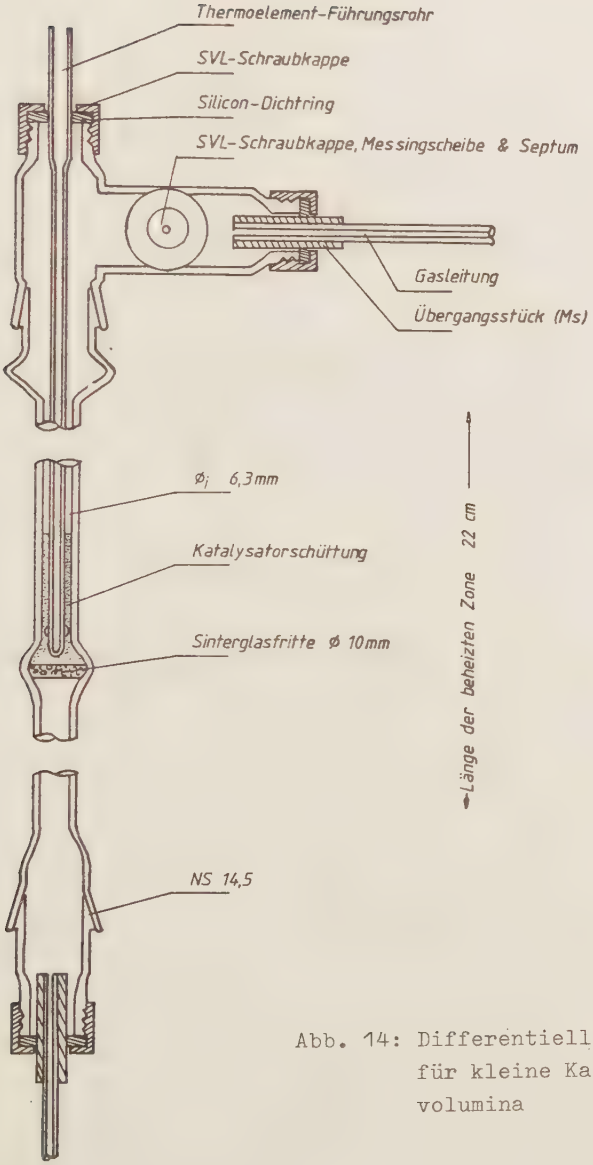


Abb. 14: Differentieller Glasreaktor für kleine Katalysatorvolumina

4.2. Apparativer Aufbau (Hochdruckmessungen)

Der Aufbau von Gasmischanlage und Reaktor ist Abb.15 zu entnehmen.Die Anlage ist ähnlich konzipiert, wie die oben beschriebene Gasmischanlage für die Messungen bei niedrigen Drücken(bis 2 bar). Da auf den zweiten Gasweg und die Mischbarkeit verschiedener Gase verzichtet wurde, ist die Anlage nicht so vielseitig wie die Niederdruckanlage. Die Reinigung des Trägergases für die Kohlenwasserstoffe 1 erfolgte in einem BTS - Katalysator (Kupfer auf Silicagel, BASF, Ludwigshafen).Der Katalysator befindet sich in einem 2 cm durchmessenden Messingrohr, dessen beide Enden mit Innengewinden zur Aufnahme eines Dichtstopfens versehen sind. Die Heizung des Kontakts erfolgte direkt mit einem um das Rohr gewickelten Heizband. Die Nachreinigung mit einem 3 Å Molekularsieb erfolgte in einem druckfesten Messingbehälter 3 . Die Gasein- und Austritte waren mit dem Deckel 15 verlötet,der mit dem O-Ring 11 gegen den Behälterflansch gedichtet war. Vor der Aufteilung in die Gasströme b und c wird ein Teilstrom a abgezweigt, der mit dem Druckminderer 4 b auf etwa 1 bar entspannt wird, und nach Messen der Strömungsgeschwindigkeit mit dem Kapillar-Strömungsmesser 7 zur Versorgung des schon beschriebenen Hydrierreaktors 16 mit Wasserstoff dient.
Der Vordruck für die Teilströme b und c wird mit dem Druckregler 4a eingestellt. Das Verhältnis Mole Wasserstoff zu Mole Kohlenwasserstoff wird durch die beiden Teilströme b und c bestimmt, deren Strömungsgeschwindigkeiten mit den Rotametern 6a und 6b gemessen werden. Ein solches Schwebekörper- Strömungsgeschwindigkeitsmeßgerät 6c mißt auch den Gesamtstrom d, der dem Reaktor zugeführt wird. 4c mißt den Druck vor, 4d unmittelbar nach dem Reaktor, wobei mit den Feinregulier-Nadelventilen 22 Einfluß auf die Stärke des Gesamtstroms bei konstanten Partialdruckverhältnissen genommen werden kann. Die Absättigung (entsprechend der Umgebungs-

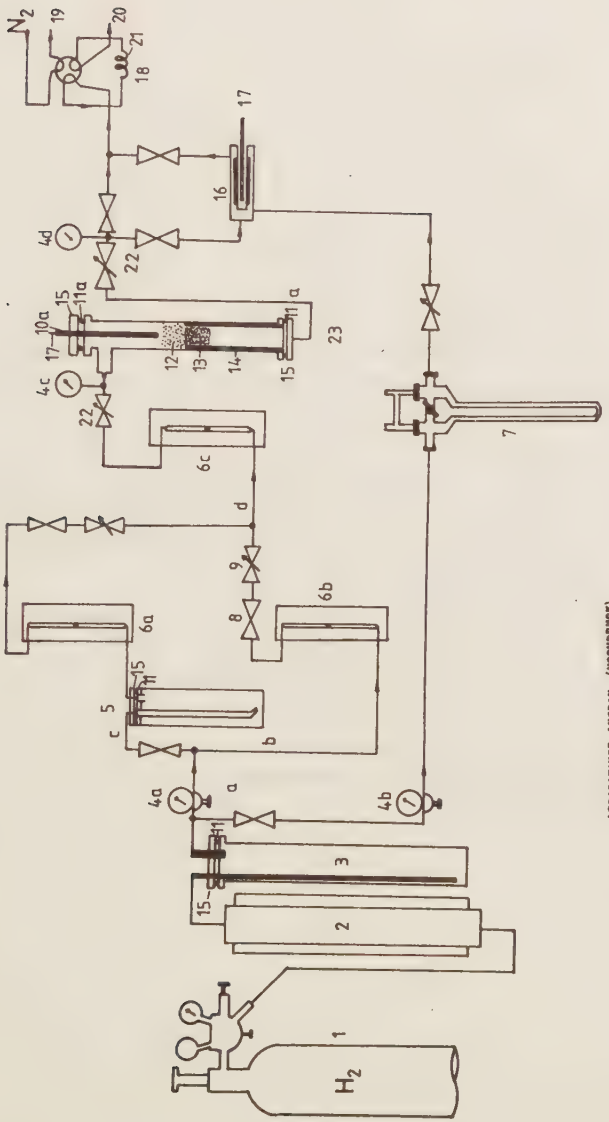

N_2
19
20
21
18
17
16
4d
22
15
11a
10a
17
12
13
14
15
11
a
23
4c
22
6c
d
9
8
6b
6a
15
11
c
5
b
4a
a
4b
11
3
15
2
1
H_2
7
APPARATIVER AUFBAU (HOCHDRUCK)

Abb. 15

Verzeichnis der Bausteile zu Abbildung 15:
Apparativer Aufbau (Hochdruckmessungen)

1 Trägergas - Stahlflasche
2 BTS- Katalysator
3 3 Å Molekularsieb
4a,4b Druckminderventile 4c,4d Manometer
5 Sättiger
6a-6c Rotameter
7 Kapillar - Strömungsmesser
8 Absperrventil
9 Feinregulier- Nadelventil
1o Thermoelement - Führungsrohr
11 Dichtungen (O- Ringe und Kupfer -Asbest-Dichtungen)
12 Katalysator - Füllung
13 Glaswatte
14 Stahlrohr (Außendurchmesser 12 mm)
15 Deckel auf Reaktor und Sättiger und zugehöriger Flansch (mit 4 Schrauben verschraubt)
16 Hydrierreaktor
17 Thermoelemente
18 GC- Einlaßteil
19 Gaschromatograph-Trägergas-Strom
2o beladener Trägergasstrom
21 Dosierschleife
22 Feinregulier- Nadelventile
23 Reaktor

temperatur) des Trägergases geschieht im Sättiger 5, der ähnlich dem Molekularsieb - Behälter ,aber aus Edelstahl, aufgebaut wurde. Auch hier wird der Deckel 15 mit O-Ringen gedichtet.
Ebenfalls aus Edelstahl besteht der Reaktor 23. Bei einer Länge von 23 cm und einem Durchmesser von 15 mm kann er durch einen klappbaren Heizofen beheizt werden. Die Dichtung der Flansche 15 erfolgt hier wegen der thermischen Belastung mit Kupfer- Asbest- Dichtungen wie man sie bei PKW- Motoren verwendet. Das Thermoelement-Führungsrohr aus Stahl ist mit dem Deckel 15 (Oberteil)hart verlötet. Es dient zur Aufnahme eines Thermoelements 17 zur Bestimmung der Katalysatortemperatur. Die Katalysatorfüllung selbst liegt auf einem Stopfen aus Glaswolle, der das obere Stück eines in den Reaktor klemmend eingepaßten Rohres 14 ausfüllt. Der durch diesen Stopfen verursachte Druckabfall war nicht festzustellen. Vor dem Durchströmen der Dosierschleifen 21 im Einlaßteil 18 können die Reaktorprodukte durch den Hydrierreaktor 16 geleitet werden.
Die Gasleitungen bestehen aus 1/8 Zoll Edelstahlrohren und als Verbinder (mit den Strömungsmessern, dem Sättiger und dem Reaktor, mit dem BTS - Katalysator und dem Molekularsieb) wurden Verbinder und T-Stücke der Firmen Parker und Swagelock aus Edelstahl eingebaut. Die verwendeten Parker Absperr- und Feinregulierventile sind für Drücke bis 4o bar geeignet.

4.3. Verwendete Gase und Kohlenwasserstoffe

Bei den Umsetzungen wurden Wasserstoff und Helium der Reinheit 5.0 und, zur Vorbehandlung der Katalysatoren, Sauerstoff der Reinheit 4.6 eingesetzt. Ebenfalls Reinheit 4.6 hatte der als Trägergas im GC eingesetzte Stickstoff. Helium und Wasserstoff, auch als Brenngas im FID eingesetzt, wurden wie in 4.1. beschrieben nachgereinigt. Entsprechend den vom Hersteller (Messer-Griesheim, Frankfurt) gegebenen Empfehlungen, wurden die Oxisorb-Patronen nach Reinigung von etwa 10 m^3 Gas ausgetauscht. Durch den Bypass (Abb. 11) ist der Austausch von Niederdruck- Oxisorb-Patronen auch ohne Stahlflaschenwechsel möglich. Als Oxidationsmittel für die Wasserstoffflamme im FID-Detektor diente Kohlenwasserstoff- freie synthetische Luft. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die verwendeten Kohlenwasserstoffe und die Analyse der Nebenbestandteile:

Tabelle 7

Substanz Hersteller	Gehalt in Gewichts%	Nebenbestandteile in Gewichts%
n-Hexan Merck Uvasol	99.2	2-Methylpentan 0.1 3-Methylpentan 0.6 Methylcyclopentan 0.2 Cyclohexan 0.05
n-Hexan p.a. Merck	99.6	2-Methylpentan 0.05 3-Methylpentan 0.2 Methylcyclopentan 0.1
n-Hexan Aldrich	99.6	2-Methylpentan 0.2 3-Methylpentan 0.2
Hexen-1 Henkel	99.0	2-Methylpentene 0.031 3-Methylpentene 0.029 Cyclopenten 0.025
Hexen-1 Fluka	98.2	2-Methylpentene 0.5 3-Methylpentene 0.6 Hexene-3 und -2 Rest
cis/trans Hexen-3	99.5	Hexene-1 und -2 0.5
cis-Hexen-2 Aldrich	99.5	Hexene-1 und -3 0.5
trans-H'en-3 Aldrich		

Zur Vereinfachung der qualitativen Analysen lagen alle strukturisomeren Alkane bis zum iso-Hexan und viele strukturisomere Alkane mit längeren Kohlenstoffketten sowie einige doppelbindungsisomere Verbindungen bis zum iso-Hexen vor. Die gasförmigen (NTP) Kohlenwasserstoffe wurden als fertige Mischungen (Paraffine und Olefine) von der Fa. Messer- Griesheim bezogen.
Das hauptsächlich verwendete Hexen-1 der Fa. Fluka hatte je nach Charge eine Reinheit zwischen 98.2 und 99.o %. Da gerade jene Produkte bei den katalytischen Experimenten interessant waren, die als Verunreinigungen beim Hexen-1 auftraten, war eine höhere Reinheit unbedingt erforderlich. Die Hexene-1 wurden, wie auch das n-Hexan, über eine mit Braunschweiger Wendeln (3 x 3 mm) gefüllte , ein Meter lange Kolonne mit einem inneren Durchmesser von 2.5 cm fraktioniert. Das Rücklaufverhältnis wurde so groß gewählt, daß zur Destillation von 1.5 l Hexen 8 Wochen erforderlich waren (etwa 1 : 6o). Die so erreichte Reinheit der Kohlenwasserstoffe war besser als 99.998%, d.h. mit der 8o m langen Squalan-Säule bei für Hexen optimalen Betriebsbedingungen ließen sich keine Verunreinigungen mehr nachweisen.

4.4. Katalysatoren

4.4.1. Auswahl und Herstellung des Katalysators für die Hochdruckmessungen

Als Katalysator ausgewählt wurde ein bifunktioneller Katalysator, an dem in der Arbeitgruppe schon infrarotspektrometrische Messungen adsorbierter Moleküle durchgeführt wurden (86), und der auch als Katalysator bei der differentiellen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit gaschromatographischer Analyse von Höffkes und Hollenberg (19) und (48) eingesetzt worden war.

Das verwendete Aluminiumoxid der Fa. Degussa ist ein γ-Aluminiumoxid mit einer Korngröße von 2o - 3o nm. Diese, für spektroskopische Zwecke notwendige, geringe Korngröße ist bei der Anwendung im Quarz- und Glasreaktor (Lagerung auf der Quarzfritte) zu klein, so daß das Oxid vor der Belegung mit Platin in Wasser aufgeschlämmt, bei 12o °C getrocknet und bei 55o °C calciniert wurde. Dieser Kontakt wurde anschließend in eine wässerige Lösung der Hexachloroplatinsäure eingerührt, im Vakuum vom Wasser befreit und 14 Stunden bei 12o °C getrocknet. Der Kontakt wurde anschließend bei 53o °C calciniert. Die Platinformierung durch Reduktion mit Wasserstoff geschah unmittelbar vor der Reaktion. Obwohl das Aufbringen des Platins auf den Kontakt bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen durch eine Lösung der Hexachloroplatinsäure in Methanol geschah um eine bessere Durchlässigkeit der Proben zu erreichen, wurde hier, auch aus Gründen der Vergleichbarkeit mit anderen gaschromatographischen Untersuchungen, das übliche Verfahren wässeriger Lösungen der Hexachloroplatinsäure angewandt. Das verwendete Aluminiumoxid hat eine BET-Oberfläche von ca. 1oom^2/g und einen geringen Anteil δ-Aluminiumoxid. Der pH- Wert einer 2o%igen wässerigen Aufschlämmung war etwa 7, der Gehalt an Chlor beträgt o.44% (87).

4.4.2. Herstellung der Katalysatoren für die Messungen der Einflüsse der Metall - Träger Wechselwirkung

Zur Untersuchung der Träger - Metall - Wechselwirkung wurden mit Metallen der Gruppe VIII in unterschiedlichen Konzentrationen belegte Titandioxide eingesetzt.

Das Trägeroxid ist TiO_2 Merck 808 Laborqualität, das nach UV-spektroskopischen Reflexionsmessungen aufgrund der Lage der Bandkante als Anatas identifiziert wurde (88). Außerdem wurde der nichtporöse Katalysator P 25 von Degussa (Anatas) zu Vergleichsmessungen herangezogen. Nach Herstellerangaben hat dieser Katalysator eine spezifische Oberfläche von 50 m^2/g. Die spezifische Oberfläche des Titandioxids der Fa. Merck betrug nach Messungen mit der Einpunkt - BET- Methode nach Haul und Dümbgen an einem Area - meter der Fa. Ströhlein, Düsseldorf 9.9 + 0.1 m^2/g .

Die Edelmetalle der Gruppe VIII wurden nach verschiedenen Verfahren auf den Träger aufgetragen.
Die Katalysatoren 0.3 % und 1 % Platin auf Titandioxid wurden mit Hilfe der Hexachloroplatinsäure hergestellt. Auf eine Suspension von TiO_2 in Wasser wurde eine mit Wasser und 16 %iger HCl verdünnte Lösung $H_2(PtCl)_6 \cdot 6\ H_2O$ gegeben und gut verrührt. Das Wasser wurde dann auf der Heizplatte abgedampft.
Der Katalysator 3 % Pt auf TiO_2 wurde hergestellt, indem Komplex $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$, der in der Arbeitsgruppe (19,48,79)bei der Herstellung chlorfreier Katalysatoren eingesetzt wurde, in Methanol gelöst und mit dem ebenfalls in Methanol aufgeschlämmten TiO_2 verrührt wurde. Das Methanol lässt man anschließend unter Rühren eindampfen.
Aus Pd(II)chlorid in H_2O und 16 %iger HCl , die auf eine Suspension von Titandioxid in Wasser gegeben wurden, wurden Katalysatoren 1%Pd auf TiO_2 und 0.33% Pd auf TiO_2 hergestellt. Das Wasser wurde anschließend eindampfen

lassen. ($Pd\ Cl_4$,Degussa, 59,9 % Pd)
Ebenfalls aus dem Chlorid ($OsCl_3$, Degussa, 53,9 % Os) wurden nach gleichem Verfahren die Katalysatoren o.36 % und 1.o6 % Os auf TiO_2 , sowie o.3o % und 1 % Ru auf Titandioxid ($RuCl_3$, Degussa, 35.7 % Ru) hergestellt. Die Iridium und Rhodium-Chloride sind in HCl und Königswasser unlöslich. Zu Vergleichszwecken wurde aber durch Einrühren des Chlorids unter Hitze in Methanol eine Suspension hergestellt, in die das ebenfalls in Methanol aufgeschwemmte Titandioxid einlaufen gelassen wurde. Das Methanol wurde anschließend abgedampft.
Alle Titandioxid-Katalysatoren wurden anschließend über Nacht bei 12o°C getrocknet und mit Helium vorbehandelt. Danach erfolgte die Reduktion bei 53o °C mit Wasserstoff der Reinheit 99.9995%. Einige Katalysatoren (siehe Tabelle 8) wurden ohne die Behandlung mit Helium direkt reduziert. Ein in der Tabelle nicht aufgeführter Katalysator wurde vor der Reduktion zusätzlich mit Sauerstoff bei ca.3oo °C behandelt.

Katalysator		hergestellt	behandelt nach	reduziert
Metall	Oxid	aus	Trocknung in	bei °C
Pt 3 %	TiO_2 Merck	$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Pt 1 %	TiO_2 Merck	$H_2(PtCl)_6$	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Pt o.3%	TiO_2 Merck	$H_2(PtCl)_6$	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Pt 1 %	TiO_2 Merck	$H_2(PtCl)_6$	H_2 53o°C 16h	H_2 53o
Pd 1 %	TiO_2 Merck	Pd Cl_4 Deg.	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Pd o.33%	TiO_2 Merck	Pd Cl_4 Deg.	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Os o.36%	TiO_2 Merck	$OsCl_3$ Degussa	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Os 1.o6%	TiO_2 Merck	$OsCl_3$ Degussa	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Ru 1 %	TiO_2 Merck	$RuCl_3$ Degussa	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Ru o.3%	TiO_2 Merck	$RuCl_3$ Degussa	He 3oo°C 16h	H_2 53o
Ir 1 %	TiO_2 P 25 De.	$IrCl_3$ Degussa	He 3oo°C 2oh	H_2 53o

Tabelle 8: Katalysatoren

5. Durchführung der Messungen

5.1. Reinigung der Gasleitungen

In Abständen von zwei Monaten wurde der BTS-Katalysator (siehe "Apparativer Aufbau") mit Wasserstoff aktiviert. Nach je 4oo Betriebsstunden wurden die Sicapent - Rohre mit neuem P_2O_5 auf Silicagel gefüllt; das 3 Å - Molekularsieb wurde im Abstand von vier Wochen ausgeheizt.

Nach einem Umbau der Gasversorgung wurden zur Reinigung von Helium, Wasserstoff und Stickstoff Oxisorb - Patronen von Messer-Griesheim eingesetzt. Die zwischen Gasflaschen und Druckminderern montierte Hochdruck-Patrone mußte bei jedem Gasflaschenwechsel erneuert werden. Die Niederdruck-Oxisorb-Patronen wurden hinter den Druckminderern montiert, ein Bypass ermöglichte den Patronenwechsel auch bei teilweise gefüllten Gasflaschen. Vorversuche zur Bestimmung der Versuchsparameter konnten so auch mit nicht nachgereinigten Gasen durchgeführt werden. BTS-Katalysator und Molekularsiebe wurden nach der Umrüstung auf Oxisorb - Nachreiniger alle acht Wochen ausgeheizt.

Vor dem Beginn jeder Meßreihe wurden die Gasleitungen mit dem gewünschten Trägergas ca. 2o min lang mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1oo ml/min gespült.

Die Sättiger wurden nach dem Füllen mit dem Einsatz-Kohlenwasserstoff über den Bypass f in Abbildung 11 30 Minuten lang mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5o ml/min durchspült (mit Wasserstoff oder Helium), um die eingedrungene Luft zu entfernen. Falls während der Bestimmung der Katalysatoraktivität in Abhängigkeit von der Standzeit ein Nachfüllen der Sättiger notwendig wurde, konnte mit einer 1o ml -Injektionsspritze Einsatzkohlenwasserstoff durch ein Septum im oberen Teil des Sättigers nachgefüllt werden, ohne Luft eindringen zu lassen.

Bei der Apparatur zur Messung unter erhöhtem Druck

war ein solches Septum nicht vorgesehen. Da außerdem der Kohlenwasserstoffvorrat im Sättiger nicht ständig beobachtet werden konnte, wurde vor jeder Versuchsreihe der Sättiger 6 in Abbildung 15 mit dem Einsatzkohlenwasserstoff gefüllt und der Deckel auf dem Stahlflansch mit einem neuen O-Ring gedichtet. Durch anschließendes Abdrücken mit dem Kohlenwasserstoff-Trägergas wurde diese Dichtung nicht nur überprüft, sondern auch die eingedrungene Luft entfernt. Die Prüfung auf Dichtigkeit geschah mit Seifenlauge oder Lecksuchgeräten (mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren) bei einem Druck von 18 bar.

Anschließend wurde der Katalysator in den Reaktor eingewogen. Der Glaswattestopfen, auf dem der Katalysator lagerte, wurde bei jeder Einwaage erneuert. Durch Massebestimmung konnte festgestellt werde, daß die Verluste an Katalysatormasse kleiner als 1 mg (bei einer Gesamtmasse von 18o mg und mehr) waren, verursacht vor allem durch Einrieseln in die Glaswatte. Da auch diese geringen Teile an der katalytischen Reaktion teilnehmen, dürften die Verfälschungen der Produktzusammensetzung klein sein.

Der Katalysator (o.3% Pt auf Al_2O_3 Typ Degussa C) wurde bei 53o°C reduziert, um einen den technischen Gegebenheiten ähnlichen Zustand zu erhalten. Diese Ausheiztemperaturen wurden auch bei den IR-Messungen (86) benutzt. Ebenfalls aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde als Reaktionstemperatur i.a. 37o °C gewählt (89). Die Ausheizdauer wurde auf 7o min begrenzt, da längere Ausheizzeiten keine Auswirkung auf die Eigenschaften des Katalysators hatten.

Die während der Messreihe konstanten Strömungsgeschwindigkeiten wurden vor dem Beschicken des Reaktors mit dem Katalysator mit Hilfe der Feinregulier-Nadelventile eingestellt. Vergleichsmessungen der Strömungsgeschwindigkeiten mit und ohne Katalysator zeigten keine Abweichungen- der zusätzliche, durch die Katalysatorfüllung verursachte Strömungswiderstand war klein gegen

die Strömungswiderstände der Ventile und der Glaswatte. Der Reaktor wurde durch Kupfer-Asbest-Dichtungen (aus dem Automobil-Zubehör-Handel) zwischen Deckel und Flansch gedichtet, da O-Ringe den mechanischen und thermischen Belastungen nicht gewachsen waren. Nach Fluten des Hochdruckteils mit dem unter 18 bar stehenden Trägergas, wurden die Absperrventile an Ein- und Ausgang geschlossen und die Anlage mit dem Manometer 4 in Abbildung 15 während 2o min auf Dichtigkeit geprüft.

Da bei der Niederdruck-Apparatur die Gaswege zur Vorbehandlung des Katalysators und zur Reaktion weitgehend getrennt wurden, war es lediglich nötig, den gemeinsamen Gasweg zwischen 6-Wege-Stück und GC-Injektor durch Ausheizen in regelmäßigen Abständen von adsorbierten Kohlenwasserstoffen zu befreien.

Die Reaktoren wurden bei jedem Wechsel des Katalysators mit Bürste und Scheuermittel gründlich gereinigt, anschließend während mehrerer Stunden mit der Wasserstrahlpumpe mit Leitungswasser durchspült und zuletzt in destilliertem Wsser gespült. Nach anschließender Trocknung bei 15o°C konnte bei Messungen mit dem leeren Reaktor eine katalytische Restaktivität nicht festgestellt werden.

Der Hydrierreaktor, dessen Selektivität bezüglich Spaltungs- und Isomerisierungsaktivität mit einem Bypass regelmäßig überprüft wurde, wurde nur zur Vereinfachung der qualitativen Analyse eingesetzt; so konnten Doppel- und Skelettisomere bei sehr aktiven Katalysatoren beim Einsatz von Hexen nicht alle getrennt werden. Quantitative Auswertungen wurden nur mit Chromatogrammen durchgeführt, die nicht aufhydriert waren.

Eine Kontrolle der Reinheit der verwendeten Kohlenwasserstoffe (Tabelle 7) mittels gaschromatographischer Analyse zeigt auch Verunreinigungen in den Gasleitungen auf, wenn die Ergebnisse mit den direkt eingespritzten

Kohlenwasserstoffen verglichen werden. Die Spüldauer zur Reinigung der Gaswege bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1oo ml/min , die ausreichte, adsorbierte Kohlenwasserstoffe zu entfernen, wurde auch bei der Hochdruckapparatur eingesetzt - hier war die Kontrolle der Gasreinheiten nicht möglich, da die Anlage zur Vereinfachung der Abdichtung möglichst einfach aufgebaut wurde.

Bei den Messungen am TiO_2 , bei denen die Katalysatoren abwechselnd reduziert und oxidiert wurden, wurde die Anlage und der Katalysator vor dem Umschalten auf das jeweilige Trägergas etwa 3o Minuten lang mit nachgereinigtem Helium gespült. Bei kürzeren Spülzeiten wurden Verpuffungen am Beginn des Oxidationszyklus (vermutlich stark adsorbierte Kohlenwasserstoffe) beobachtet. Der Sauerstoffstrom wurde unter ständiger Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bis zum Endwert von ca. 1oo ml/min in den Heliumstrom eingeleitet, der anschließend stetig reduziert wurde (1o min). Die Temperatur des Katalysators wurde vor der Oxidation etwa 15o ^{o}C unter die spätere Ausheiztemperatur gesenkt, um eine Erhöhung der Katalysatortemperatur durch Reaktionswärme über die gewünschte Ausheiztemperatur zu vermeiden.
Die TiO_2-Modifikation Anatas, die als oxidische Komponente diente, wandelt sich bei 642 ^{o}C zu Rutil um (90).

5.2. Bestimmung der eingesetzten Kohlenwasserstoffmenge

Höffkes (19) konnte zeigen, daß die Partialdrücke nicht von den Strömungsgeschwindigkeiten der Trägergase abhängen. Für Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 1o und 1oo ml/min wurde deshalb der Gleichgewichtspartialdruck eingesetzt, d.h. die Einstellung des Gleichgewichtspartialdrucks wurde für Hexan und Hexen angenommen. Mit Hilfe der vom Integrator berechneten, den eingesetzten Kohlenwasserstoffmengen propotionalen Flächen, konnte außerdem festgestellt werden, daß die Einstellung des Gleichgewichtspartialdruckes unabhängig ist von der Höhe der durchströmten Kohlenwasserstoffsäule. Mit Hilfe der zweigliedrigen Formel für die Bestimmung des Dampfdruckes

$$\lg p = \frac{-A}{T} + B \qquad (91)$$

und den Werten für Hexan und Hexen der Konstanten A und B (92) konnten die Partialdrucke bestimmt werden.

Bei erhöhtem Druck wurden für die Einstellung kleiner Wasserstoff- zu Kohlenwasserstoffverhältnisse die Temperatur des Wasserbades um die Sättiger mit einem Thermostaten der Firma Haake auf den gewünschten Wert eingestellt.

Für große H_2/KW - Verhältnisse, sowie bei den Messungen im Druckbereich bis ein bar, erfolgte die Einstellung des gewünschten Mol-Verhältnisses Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff durch Zumischung reinen Trägergases zu dem mit Kohlenwasserstoff beladenen Trägergas bei konstanter Temperatur des Sättigers. Die Einstellung des gewünschten H_2 / KW- Verhältnisses war so schnell und gut reproduzierbar möglich.

5.3. Gaschromatographische Analyse

5.3. Gaschromatograph und Integratoren

Zur Analyse der Reaktionsprodukte standen ein Gaschromatograph F 2o und ein Gaschromatograph F 22 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen, zur Verfügung. Beide Chromatographen waren mit Flammenionisationsdetektoren ausgerüstet; als Trennsäulen dienten eine 25 m und eine 75 m lange Säule (Glaskapillare) mit der Trennflüssigkeit Squalan.

An den Chromatographen angeschlossen waren elektronische Integratoren vom Typ Autolab, System IV der Fa. Spectra Physics, die später durch das Gerät LCI 100 der Fa. Perkin-Elmer abgelöst wurden.

Diese Geräte ordnen den einzelnen Peaks die vom Chromatogrammstart gemessene Zeit des Maximums ,d.i. die Gesamtretentionszeit, und die unter dem Peak liegende Fläche (proportional zur Substanzmenge) bei auf der Basislinie getrennten Peaks mit großer Genauigkeit zu.

Sind dagegen, was bei Isomeren i.a. der Fall ist, die einzelnen Peaks nicht basislinien- getrennt, sondern nur als auf den Flanken aufsitzende kleine Peaks oder nur als Schultern zu erkennen, reicht die von den Integratoren geleistete Zeit- und Flächenberechnung nicht zur qualitativen oder quantitativen Analyse aus. Der im Teil II beschriebene, aus einem A/D - Wandler und einem Mikrocomputer bestehende Integrator, ermöglicht durch die Zugriffsmöglichkeiten auf die Rohdaten auch eine Retentionszeits- und Flächenbestimmung von Peaks, die nur als Schultern auf den Hauptpeaks aufsitzen und von den Peakerkennungsprogrammen der Integratoren nicht erfasst werden. Zur Verbesserung der Auswertung, auch mit planimetrischen Methoden (siehe auch II.Teil),

wurden die Chromatogramme auf einem Kompensationsschreiber (Kompensograph III, Siemens) aufgezeichnet.
Die nach der van-Deemter-Golay-Gleichung berechnete Trennstufenzahl n der Säule bestimmt sich für Heptan zu 94600 für die 75 m - Säule.

Bei den Edukten Hexan und Hexen wurden bis auf Methan und Ethan alle gesättigten Kohlenwasserstoffe getrennt. Beim Einsatz der Olefine ohne Hydrierreaktor mußte für eine befriedigende Trennung der Doppelbindungsisomere des Hexens eine Analysendauer von 28 min in Kauf genommen werden.

Bei differentiellen Umsätzen war trotz des großen Retentionsindexunterschiedes (6 Einheiten) die Trennung Hexen-(1) von cis-Hexen-(3) nur durch besondere Auswertemethoden zu erreichen : Der Produktpeak cis-Hexen-(3) sitzt dem Eduktpeak Hexen-(1) als Schulter mit kaum definiertem Maximum auf. Erst die Auswertung der mit dem Interface-System beschriebenen Rohdaten (II.Teil) ermöglichte eine Retentionsindexbestimmung und , unter Zuhilfenahme planimetrischer Methoden bei der Auswertung des Chromatogramms, auch eine quantitative Bestimmung des cis-Hexen-(3).

In allen Fällen, in denen eine Bestimmung aller doppelbindungsisomeren Hexene nicht angestrebt wurde, konnte durch Einsatz der kurzen Säule bei vergrößerter H_2 - Strömung die Analysendauer auf etwa 10 min herabgesetzt werden. Eine Trennung Cyclopentan von 2,3-Dimethylbutan ist dann aber ebenso wenig möglich, wie die Unterscheidung einzelner doppelbindungsisomerer Strukturisomerer.

Zur Optimierung der Trennleistung ist eine möglichst niedrige Säulentemperatur anzustreben (93). Die im II. Teil beschriebenen Versuche zur Absenkung der Säulentemperaturen haben gezeigt, daß wegen der Heizungen von

Detektor und Einspritzteil eine Thermostatisierung des Ofenraums bei einer Temperaturkonstanz über mehrere Stunden auf einem wesentlich niedrigeren Temperaturniveau als dem des Detektors und Einspritzblocks nicht möglich ist. Um die Temperatursteigerungen im Ofenraum möglichst gering zu halten, wurde mit offenem Ofenraumdeckel gearbeitet. Die Temperatur der Säule änderte sich, abhängig von der Raumtemperatur, während eines Meßtages um etwa 3 K.

Tabelle 9 faßt die Gerätebedingungen zusammen:

Säulentemperatur	24 - 26 °C
Detektorblocktemperatur	12o °C
Injektorblocktemperatur	13o °C
Trägergas	N_2
N_2 - Strömung am FID 25 m Säule 75 m Säule	 o.7 - 1 ml/min o.4 ml/min
Strömungsteilung	ca. 1:22o
H_2 - Strömung	44 ml/min
Luftströmung	43o ml/min
Anstiegsempfindlichkeit*	6.25 uV/sec

*nach Angabe des Herstellers

5.3.2. Quantitative Analyse

Die bei der gaschromatographischen Analyse erzielten Peakflächen entsprechen weder Mol- noch Gewichtsprozenten. Tatsächlich können systematische Fehler leicht eine Größe von 5-1o% des Wertes erreichen. Um die Genauigkeitsforderung der quantitativen Gaschromatographie (o.2-2%) zu erreichen, muß jeder einzelne Peak mit einem stoffspezifischen, detektorabhängigen Korrekturfaktor versehen werden. Sie müssen nicht nur am gleichen Analysengerät vermessen werden, sondern unterliegen auch einer zeitlichen Drift. Als Bezugsstoff gilt Benzol, das mit dem Faktor 1.ooo versehen, als richtig angenommen wird. Der Faktor für eine Substanz i wird dann dem Chromatogramm einer bekannten Mischung der Substanz i mit Benzol nach

$$\text{Korrekturfaktor } f^i = \frac{\text{Gramm i} \cdot \text{Peakfläche Benzol}}{\text{Gramm Benzol} \cdot \text{Peakfläche i}}$$

bestimmt. Es können außer Benzol auch beliebige andere Substanzen als Eichnormal gleich 1 gesetzt werden, bei differentiellen Umsätzen z.B. der Eduktpeak. Um die Vergleichbarkeit mit anderen Analyseergebnissen zu gewährleisten, wurde aber an dem Benzolstandard festgehalten. Bezogen auf diesen Standard und unter Benutzung der von Ongkiehong (94) angegebenen einfachen Formel für den normalen Korrekturfaktor

$$f^i = \frac{\text{Molmasse von i} \cdot 72}{n_b \cdot 12 \cdot \text{Molmasse Benzol}}$$

mit n_b = Zahl der verfügbaren C-Atome (im Falle der Paraffine und Olefine sind das alle im Molekül vorhandenen C-Atome) , die für FID-Detektoren brauchbare Ergebnisse liefert, entstand Tabelle 10 mit den für die vorliegende Arbeit relevanten Korrekturfaktoren:

Substanz	f^i	Substanz	f^i
Methen	1.230	i-Hexan	1.100
Ethan	1.150	Heptan	1.099
Propan	1.125	i-Heptan	1.099
Butan	1.112	Octan	1.096
i-Butan	1.112	alle Alkene	1.075
Pentan	1.105	alle Naphthene	1.075
i-Pentan	1.105	Benzol	1.000
Hexan	1.100	Toluol	1.009

Tab. 10

Mit diesen Korrekturfaktoren berechnet man dann den Anteil des Stoffes i in Gew.% nach

$$\text{Stoff i(Gew.\%)} = \frac{A_i \cdot \text{stoffspez.Korrekturfakt.} f^i \cdot 100}{\text{Summe aller korrigierten A}}$$

mit A_i = Exakte Peakfläche von i in mm^2

Die Genauigkeit dieser Methode beträgt im besten Fall nach Kaiser (94) o.2 - 2% des Wertes. Auf die Bestimmung der exakten Peakfläche aus dem Integratorausdruck (Fläche und Höhe) und aus dem Chromatogramm kommt es entscheidend an. Dabei kann für den Wert der Peakfläche der vom Integrator gelieferte Flächenwert nur für basisliniengetrennte Peaks direkt übernommen werden. Bei den uns interessierenden Doppelbindungsisomeren führt dagegen eine Auswertung unter Verwendung verschiedener Näherungsformeln (siehe dazu auch II.1.1.) und Zuhilfenahme der mit dem Mikrocomputer erfaßten Rohdaten zu gut reproduzierbaren, quantitativen Analysen. Beispielsweise ist bei einer Peakgruppe die Verteilung der (Flächen-)Anteile des Tailing auf die einzelnen Peaks bei Verwendung eines Faktors (wie bei Integratoren üblich) nicht fehlerfrei möglich. Hier liefert die Handauswertung wesentlich bessere Resultate, ist aber bei Routinemessungen sehr aufwendig.

5.3.3. Qualitative Analyse

Die qualitative Analyse der Produkte erfolgte i.a. durch direkten Vergleich der Retentionszeiten mit den Retentionszeiten von Eichsubstanzen. Dies war möglich, da die in Frage kommenden Olefine, Paraffine, Naphthene und Aromaten als reine Substanzen (flüssige Kohlenwasserstoffe) oder Gemische vorlagen . Die Produktzusammensetzung wurde in Vorversuchen ermittelt. Von den zur Verfügung stehenden Substanzen wurde eine Liste mit Kováts-Indices (siehe hierzu II.2.1.) erstellt, außerdem benutzt wurden die von R.Kaiser (95) und Zweig/Sherma herausgegebenen (96) Retentionsindexlisten.

In einem Rechenprogramm auf einer Großrechenanlage wurden die Retentionsindices der Produktpeaks in mehreren Näherungsverfahren (die zum Beispiel Temperaturschwankungen der Säule während der Chromatogrammaufnahme, verschobene Totzeiten u.a. korrigieren sollen) berechnet und mit einer Liste möglicher Kohlenwasserstoffe verglichen. Dieses Programm bestimmte außerdem die Molprozente und -anteile der Reaktionsprodukte und faßte verschiedene Produktgruppen (Spalt-, Isomerisierungs- und Aufbauprodukte) zusammen.

Wegen des starken Einflusses der Säulentemperatur auf Trennleistung und Retentionszeit (und damit auf den Retentionsindex) wurden Eichchromatogramme für verschiedene Säulentemperaturen erstellt und die Retentionsindices entsprechend korrigiert.

Aus einigen Chargen Einsatzkohlenwasserstoffen ließen sich nicht alle Verunreinigungen entfernen. Sie wurden bei der qualitativen Analyse identifiziert und bei der quantitativen Analyse so behandelt, als hätten sie reagiert wie der Einsatzkohlenwasserstoff.

5.4. Reaktionsbedingungen

5.4.1. Verweilzeiten und Katalysatornutzungsgrade

Die Reaktionsbedingungen wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

Hochdruckmessungen

In der Arbeitsgruppe werden seit vielen Jahren gaschromatographische und IR-spektroskopische Untersuchungen verschiedener Reformierkatalysatoren bei Vorbehandlungs- und Reaktionstemperaturen durchgeführt, wie sie im großtechnischen Einsatz dieser Katalysatoren üblich sind. Durch Abkoppeln einzelner Reaktionsschritte, durch selektive Katalysatorgifte und Messungen an reinen Trägern konnte so ein geschlossenes Bild des Reformierprozesses z.B. beim Einsatz von n-Hexan aufgezeigt werden. Änderungen der Verweilzeiten können durch verschiedene Kontakteinwaagen bei konstanten Strömungen realisiert werden. Voraussetzung solcher Messungen ist nicht nur die exakte und gut reproduzierbare Einstellung der Strömungsgeschwindigkeiten, es muß auch die Möglichkeit gegeben sein, die Kontakte schnell auszutauschen und genau zu dosieren. Die dann zum Einsatz kommenden Glasbauteile und die Metall-Glasverbindungen sind aber hohen Drücken nicht gewachsen. Der Druckbereich ist auf etwa 0.7 bis 3 bar eingeschränkt.

In der Hochdruckapparatur (Abb. 15) sollen nicht nur die Ausheiztemperaturen (bis 530 °C), sondern auch die Drücke (13-40 bar) den bei der technischen Durchführung des Reformierprozesses üblichen Parametern angepasst werden.

Die Reaktionstemperatur 370 °C wurde in Anlehnung an die Messungen von Wiesner und Höffkes (19,31) für die einleitenden Untersuchungen gewählt.

Messungen bei Atmosphärendruck

Die Reaktionstemperatur sollte in einem Bereich

liegen, in dem die Reaktion nicht durch Diffusionseinflüsse , sondern durch die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung kontrolliert wird. Um Folgereaktionen zu vermeiden, sollten die Umsätze auf 1o - 2o% beschränkt werden. Reaktionen in diesen "differentiellen Reaktoren" haben außerdem den Vorteil, daß die Volumengeschwindigkeit (mit der die Kontaktzeit berechnet wird) über die Länge des Katalysators als konstant angesehen werden kann. Bei der Umsetzung der Hexane und Hexene sind die Spalt- und Isomerisierungsreaktionen volumenbeständig; der kleine Anteil entstehenden Methylcyclopentans, der zu einer Volumenvergrößerung führt, dürfte einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die Volumengeschwindigkeit haben. Da der Druckabfall bei differentiellen Reaktoren i.a. vernachlässigbar klein ist, ist die Angabe der Einsatzmenge unter Versuchsbedingungen v_D durch Umrechnung auf die Reaktionstemperaturen mit

$$v_D = \frac{V_G \cdot T_{Kat} \cdot p_R}{T_R \cdot p_{Kat}}$$

leicht möglich. V_G ist die gemessene Volumengeschwindigkeit in ml/s , T_{Kat},p_{Kat} bezeichnen Temperatur und mittleren Druck im Katalysatorbett und T_R und p_R sind Raumtemperatur und Luftdruck.

Bei Schüttgutkontakten ist die Definition einer Kontaktzeit t_K mit

$$t_k = \frac{V_{fr}}{v_D}$$

üblich, wobei mit v_{fr} das freie Volumen in der Katalysatorschicht bezeichnet wird (97) .
Dieses Zwischenkornvolumen ergibt sich als Differenz von Schüttvolumen und Kornvolumen. Das Kornvolumen

ist das Gesamtvolumen der Katalysatorkörner, also Skelett und Poren.

Die Porengrößenverteilung und das Porenvolumen ist bei dem eingesetzten γ-Al_2O_3 nicht bekannt; das γ -Aluminiumoxid, reinst, der Fa.Merck mit einer spezifischen Oberfläche von 8o m^2/g , das von Höffkes (19) eingesetzt wurde, hat z.B. ein Porenvolumen in der Größenordnung des Festkörpervolumens. Setzt man den Wert des spez. Porenvolumens (o.25 ml/g) für γ-Al_2O_3 Degussa C ein, erhält man bei einer gemessenen Strömungsgeschwindigkeit von 1oo ml/min beim Einsatz von Hexan bei der Standardmenge 18o mg eine Kontaktzeit von o.o3 sec.

Das TiO_2 P 25 von Degussa wird vom Hersteller als porenfrei ausgewiesen. Dem TiO_2 8o8 der Fa. Merck , für das Porenvolumen und Porengrößenverteilung nicht bekannt sind, kann wegen der Ähnlichkeit des katalytischen Verhaltens (bezogen auf 1 m^2 Oberfläche) mit dem des TiO_2 P 25 ebenfalls ein vernachlässigbar kleines Porenvolumen zugeordnet werden.

Für die hauptsächlich benutzten Strömungsgeschwindigkeiten 2o,5o und 1oo ml/min ergibt sich für die Verweilzeiten bei einem Schüttvolumen von 1.o8 ml/g und einem Festkörpervolumen von o.25ml/g dann Tabelle 11 :

Strömungsgeschw. [ml/min]	Temperatur [K]	Kontakt-zeit [sec/g]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

Bei den oben abgeschätzten, bzw. berechneten Kontaktzeiten geht man davon aus, daß das Reaktionsgemisch an [illegible] aktiven Zentren des Katalysatorkorns mit vergleichbarer [illegible] so schnell herangeführt und weggeführt wird, daß die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion klein ist gegen die Geschwindigkeit des äußeren und inneren Stofftransports; es bilden sich weder Temperatur-, noch Konzentrationsgradienten zwischen Strömung und Katalysatorteilchen.

Falls jedoch der Stofftransport im Porensystem mit ähnlicher Geschwindigkeit oder langsamer abläuft als die chemische Reaktion, kommt es zu einer Verarmung des Reaktionsgemisches in den Poren; es bildet sich ein Konzentrationsgradient entlang den Poren aus. Das Verhältnis der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit zu der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich ergibt, wenn die innere Oberfläche im Porensystem denselben Konzentrationen ausgesetzt wäre wie die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns, wird als Katalysator-Nutzungsgrad definiert. Der Katalysator-Nutzungsgrad η hängt von Geometrie, Porösitätsgrad und Größe der Katalysatorkörner ab. Bei kugelförmigen Katalysatorkörnern gilt:

$$\eta = \frac{3}{\phi}\left[\frac{1}{\tanh\phi} - \frac{1}{\phi}\right]$$

[illegible] ϕ [illegible] Porenvolumen/Gesamtvolumen der Schüttung), dem Kornradius r, den Konzentrationen c_0 und c_1 des Einsatzstoffes vor und nach der Schüttung, sowie dem Gesamtvolumen V und der Volumengeschwindigkeit (unter Reaktionsbedingungen) v_d nach folgender Beziehung (98) in Zusammenhang:

$$3 \cdot \phi \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right] = \frac{\frac{v_D}{V} \cdot \ln \frac{c}{c_o} \cdot r^2}{\zeta_K \cdot D_{effektiv}}$$

Da für das verwendete γ-Al_2O_3 Porengrößenverteilung und Diffusionskoeffizient unbekannt sind, ist die Angabe eines Katalysatornutzungsgrades für das verwendete Oxid nicht möglich.
Für γ-Al_2O_3 von Merck, das ähnliche katalytische Eigenschaften aufweist, ergibt sich mit den von Gorring bestimmten (99) Diffusionskoeffizienten bei einem mittleren Porendurchmesser von 86 Å (für das Merck-γ-Al_2O_3 ist 9o Å angegeben) ein Katalysatornutzungsgrad von o.998. Die Reaktionsraten sind also im wesentlichen die chemischen Geschwindigkeitskonstanten (bei einer Reaktionstemperatur von 37o °C).

Für die Titandioxide ist die Angabe von Katalysatornutzungsgraden nicht möglich, da über Porengrößen und Diffusionskoeffizienten keine Ergebnisse vorliegen. Da nach Herstellerangabe im Fall des P 25 von Degussa keine Poren vorliegen, dürften die Nutzungsgrade bei den gewählten Temperaturen nahe 1 liegen.

Ausheiztemperaturen und Gase wurden im allgemeinen in Anlehnung an die von Tauster et.al. ermittelten Werte für Schaffung bzw. Aufhebung des starken Wechselwirkungszustandes zwischen Metall und Träger (55,56,57) gewählt.

Die Reaktionstemperaturen wurden bis zu einem Bereich, in dem mit Sintereffekten gerechnet werden muß (ca.6oo °C), gesteigert.

5.4.2. Reaktionen bei hohen Temperaturen

Wie schon im Kapitel " Thermodynamische Daten " festgestellt, liegt das Gleichgewicht bei Betrachtung der Spaltungsreaktionen stark auf der Seite der Spaltprodukte. Um festzustellen, ob andere als nur den untersuchten Katalysatoren zuzuschreibende Eigenschaften der Meßapparatur für das Entstehen von Spaltprodukten mitverantwortlich sein können, wurde mit den im Versuch benutzten Strömungsgeschwindigkeiten der leere Reaktor und ein Quarzrohr mit 1-Hexen als Edukt durchströmt und mit dem Ofen (27 in Abb.11) bis zu 580°C beheizt.

Die Auswertung der Chromatogramme zeigt, daß bis zu einer Temperatur von etwa 500° C keine Spaltprodukte nachgewiesen werden können.

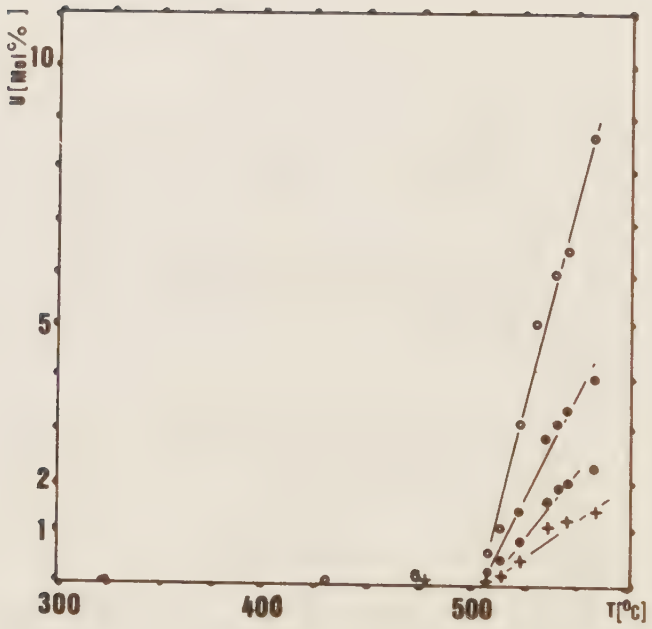
Bei Temperaturen größer als 500 ° C kommt es zu einer Spaltung des 1-Hexens, die mit der Temperatur zunimmt.

In Übereinstimmung mit den thermodynamischen Daten ist der C_3H_6 - Anteil am größten. Von den übrigen Spaltprodukten werden um so weniger gefunden, je weiter die C-C - Bindungsspaltung an den Rand des Moleküls rückt.

Diese Spaltung, die nicht auf katalytische Effekte zurückgeführt werden kann, tritt also auch bei Temperaturen auf, bei denen Messungen durchgeführt wurden.

Da die Spaltprodukte immer im gleichen Verhältnis vorliegen, wurden die bei Temperaturen größer als 500° C durchgeführten Messungen entsprechend korrigiert.

Zwischen den Messungen mit dem leeren Reaktor und Messungen mit einem Quarzrohr konnte kein Unterschied festgestellt werden, die Reinigung der Reaktoren hinterließ keine katalytisch wirksamen Rückstände.



In Abb. 16 ist die Spaltproduktverteilung und der Gesamtumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur des leeren Reaktors aufgetragen. Es bedeuten:

- ° Gesamtumsatz
- • Penten und 1-Penten
- • Butene
- + Methan, Ethen, Propen

4.4.3. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der auf dem TiO_2 beobachteten Doppelbindungsisomerisierung soll einen Überblick über den Einfluß der Temperatur auf die chemische Reaktion ermöglichen. Es kann so entschieden werden, bis zu welcher Reaktionstemperatur chemische Reaktionsgeschwindigkeiten noch sinnvoll gemessen werden können.

Nach Untersuchungen von Wiesner (31) kann man die auf dem Katalysator ablaufenden Reaktionen als Parallelreaktionen 1. Ordnung auffassen, so daß die Abnahme der Konzentration des Einsatzkohlenwasserstoffs einem Zeitgesetz 1. Ordnung folgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich dann angeben als

$$v = dc_E / dt = -k\, c_E$$

mit

c_E : Konzentration des Edukts
t : Kontaktzeit
k : Geschwindigkeitskonstante

Mit den Konzentrationen c_o und c_L des Einsatzkohlenwasserstoffs vor der Schüttung und nach der Reaktion in der Schüttung ergibt sich k zu

$$k = v / V \ln c_o/c_L$$

mit

v : Volumengeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen
V : Schüttvolumen des Katalysators

Die Rückreaktion kann im Fall differentieller Umsätze

vernachlässigt werden, k stellt dann die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion dar.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergibt sich dann nach Arrhenius wie folgt:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_A}{RT^2}$$

E_A ist die Aktivierungsenergie und R die allgemeine Gaskonstante. Integration liefert dann

$$k = k_o \, e^{-E_A / RT}$$

oder linearisiert

$$\log k = \log k_o - E_A / 2.3 \, RT$$

Aus der Steigung der Arrhenius-Kurve ist die Aktivierungsenergie E_A zu bestimmen.

Bei einem Katalysatorvolumen von 0.156 cm^3 und einer Volumengeschwindigkeit von 0.73 cm^3/sec ergibt sich für den 0.3% Pt auf TiO_2-Katalysator (Zeile 3 in Tabelle 8) das in Abb. 17 dargestellte Arrhenius-Diagramm.

Obwohl die Aktivierungsenergien relativ niedrig sind, können Transportprozesse als schnell angesehen werden im Vergleich mit den chemischen Reaktionen, wohl auch, weil bei den an TiO_2 - Katalysatoren gemessenen Oberflächen (9.9 m^2/g) nur Makroporen zu erwarten sind.

Es können Reaktionstemperaturen bis etwa 550 ^oC gewählt werden. Bei höheren Temperaturen führen Sintereffekte der Metallkomponente zu einer Verkleinerung der Platinoberfläche, so daß Messungen bei höheren Temperaturen nicht sinnvoll sind.

Während Hollenberg (48) bei der Umsetzung von n-Hexan auf platinierten Al_2O_3-Kontakten bei Temperaturen über 450 °C eine verringerte Reaktivität beobachtet, bleibt die Aktivität der Doppelbindungsisomerisierungsreaktion bei den Gruppe VIII-Metall/TiO_2-Katalysatoren auch bei hohen Reaktionstemperaturen erhalten.

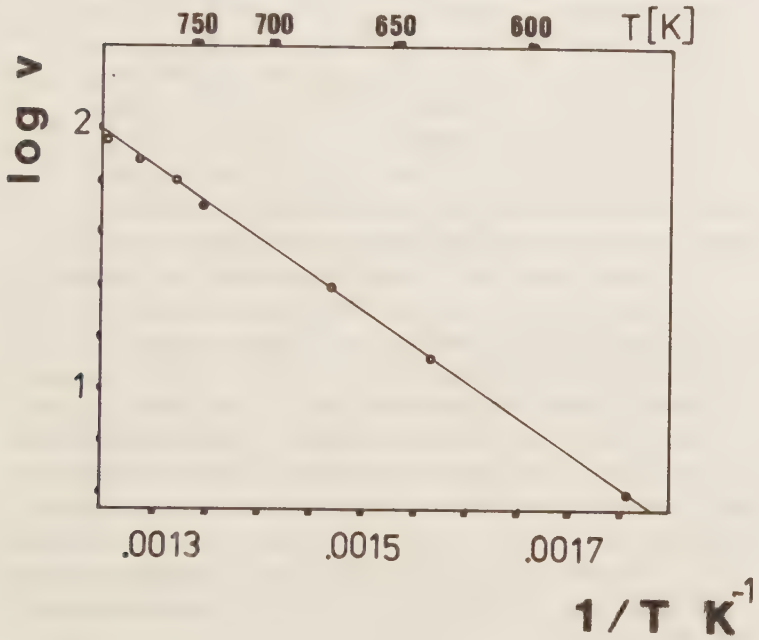


Abb. 17

Arrheniusdiagramm der Doppelbindungsisomerisierung: Bildung von trans und cis-Hexen-(2) und trans und cis-Hexen-(3) aus Hexen-(1)

Die Aktivierungsenergie der Doppelbindungsisomerisierung auf 0.3 % Pt/TiO_2 bestimmt sich aus der Steigung der Arrhenius - Kurve (Abb. 17) zu etwa 49 kJ/mol.

Auf γ-Al_2O_3-Katalysatoren finden MacIver et al. (47) für die Bildung von cis-und trans-Penten-(2) aus Penten-(1) eine Aktivierungsenergie von 59.6 kJ/mol; Brouwer (100) bestimmt die Aktivierungsenergie der Doppelbindungsisomerisierung von Buten-(1) zu cis-Buten-(2) zu 52.3 kJ/mol.

Hollenberg (48) findet für die γ- Tonerde von Merck einen Wert von 89.5 kJ/mol für die Strukturisomerisierung, bei einem 5o% Al_2O_3 /SiO_2-Mischkatalysator erhält er 31.4 kJ/mol.

Spalt- und Strukturisomerisierungsreaktionen sind erst bei hohen Reaktionstemperaturen (> 500 °C) Konkurrenzreaktionen zur Doppelbindungsisomerisierung, beim Einsatz von Hexen-(1) hat sich dann aber schon ein erheblicher Anteil von Doppelbindungsisomeren gebildet. Hollenberg (48), der bei seinen Untersuchungen ein Reaktionsschema der Hexene auf Al_2O_3 aufstellt, setzt für die Weiterreaktion seiner Edukte das sich jeweils einstellende cis/trans-Isomerengemisch an. Tatsächlich zeigt er aber auch ein Beispiel auf (2-Methyl-1-Penten und cis-4-Methyl-2-Penten) an dem klar wird, daß die Geschwindigkeitskonstanten, die man aus der Umsetzung eines Alkens ermittelt, nicht auf ein doppelbindungsisomeres Alken gleicher Skelettstruktur übertragen werden können.

Ein vollständiges Reaktionsschema würde also den Einsatz aller Doppelbindungsisomeren erforderlich machen. Aus den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten kann man dann nach Korrektur mit Hilfe der thermodynamischen Daten eine Gesamtgeschwindigkeitskonstante zu einer Skelettisomeren bestimmen. Der Aufwand an Meß - und Rechenzeit und die Anforderungen an das Trennvermögen der chromatographischen Säule (alle Doppelbindungs- und Skelettisomeren müssen getrennt werden) sind dann

aber sehr groß.

Bei den Untersuchungen an den Gruppe VIII/TiO_2 - Katalysatoren wurde insbesondere die Doppelbindungsisomerisierungsreaktion betrachtet, da die verwendeten Glaskapillaren nicht alle Skelettisomeren auftrennten, eine mengenmäßige Bestimmung der entstehenden Doppelbindungsisomeren aber durch den Einsatz des im II.Teil beschriebenen Datenerfassungssystems mit vertretbarem Aufwand möglich war.

5.4.4. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Ein Studium der Literatur zur Untersuchung von Katalysatoren zeigt die Reproduzierbarkeit als besonderes Problem.

Zusätzlich zu den im Kapitel "Chromatographische Analyse" aufgezeigten Schwierigkeiten bei der Feststellung der Produktzusammensetzung zeigte es sich, daß die Abweichungen der Produktzusammensetzungen nur innerhalb einer Probe kleiner als 1 % waren, und daß die Wiederholungsmessungen in einem Zeitraum von etwa einer Woche durchgeführt werden müssen.

Abb. 18 zeigt den Gesamtumsatz eines Pt (3 %)/ TiO_2-Katalysators in Abhängigkeit von der Gesamt-Nutzungsdauer des Kontakts.

Die Herstellung und Calcinierung der Katalysatoren erfolgte dabei gleichzeitig, Reaktion und chromatographische Analyse erfolgte nach verschiedenen Zeiten. Aufgetragen sind nur die Gesamtumsätze, die in einem Temperaturintervall von 1K um die Soll-Reaktortemperatur (369 °C) erzielt wurden. Die offenen Kreise und Quadrate repräsentieren Meßreihen, die innerhalb von 15 Tagen an einem Katalysator durchgeführt wurden. Die aus einer Charge eingewogenen Katalysatoren (m = 182 g) zeigen

Fehler bei der Bestimmung der Aktivität von etwa 6 %. Die ausgefüllten Kreise und Quadrate kennzeichnen Gesamtumsätze, die an einem Katalysator derselben Charge nach weiteren 12o Tagen erzielt wurden. Der auf die Kontaktzeit o extrapolierte Wert und der Wert im Gleichgewicht für den Gesamtumsatz liegen 3 % unter den an frischen Kontakten erzielten Gesamtumsätzen.

Um die Abweichungen klein zu halten, müssen die Metalle auf dem Trägeroxid vollkommen homogen aufgebracht sein. Die Abhängigkeit der Verweilzeiten von der Strömungsgeschwindigkeit und die Temperaturabhängigkeit der Sättigung des Eduktstroms mit dem Kohlenwasserstoff stellen hohe Anforderungen an die Genauigkeit von Strömungsmessern und Sättiger-Thermostaten.

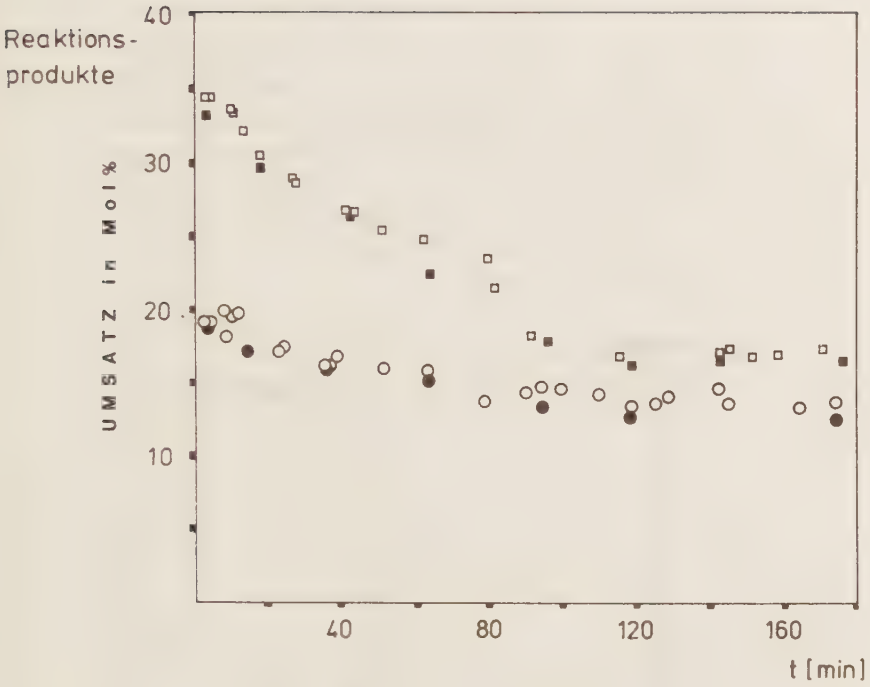


Abb. 18 Aufgetragen gegen die Gesamtzeit des Kohlenwasserstoffstroms über einen Katalysator $Pd(0.33\%)/TiO_2$ der Masse 182 mg ist der Gesamtumsatz in Mol% aus Hexen-(1)

- ○ Umsatz nach Ausheizen in H_2 (Alter der Proben 15 d)
- ● Umsatz nach Ausheizen in O_2 (Alter der Proben 15 d)
- □ Umsatz nach Ausheizen in H_2 nach 150 d
- ■ Umsatz nach Ausheizen in O_2 nach 150 d

5.5. Bestimmung der Betriebsdauer des Katalysators

Bei der Konstruktion der Gasanlage sind Leervolumina nicht zu vermeiden. Die Produktzusammensetzungen, die zu einer bestimmten Betriebsdauer des Katalysators gehören, werden also mit einer zeitlichen Verzögerung gemessen. Bei frischen Kontakten können auch Adsorptionseffekte (und Diffusionseffekte) die Produktzusammensetzung beeinflussen.

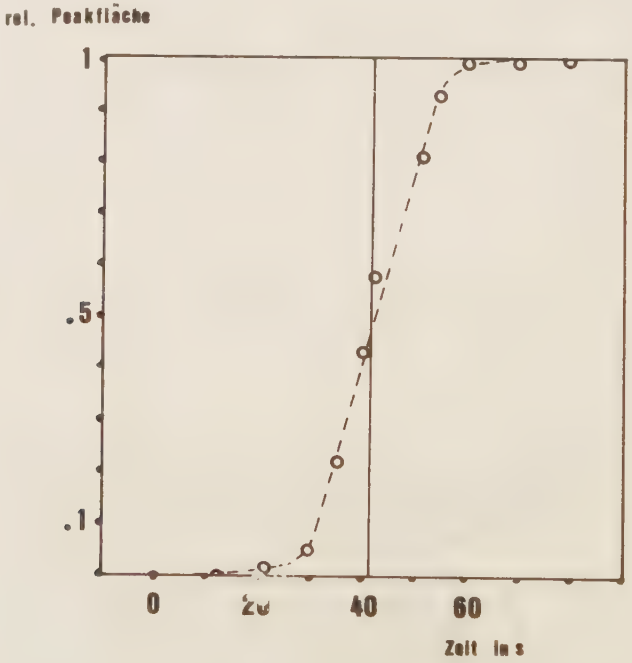


Abbildung [19] zeigt die Konzentration des Produktstroms (in relativen Einheiten der vom Integrator ausgedruckten Peakfläche), aufgetragen gegen den Zeitpunkt der Probenahme. 0 markiert den Beginn des Eduktstroms bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1oo ml/min.

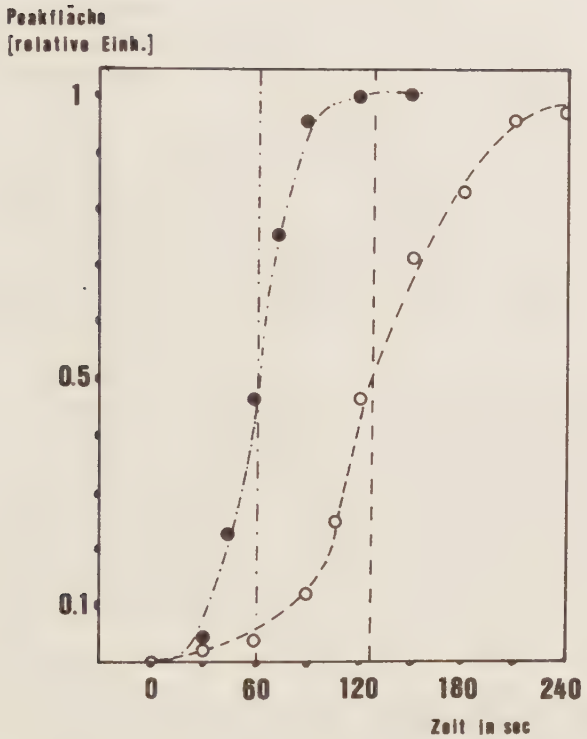


Abbildung 20 zeigt ein Konzentrations- Zeit - Diagramm (die Zeit auf der waagerechten Achse beschreibt den Zeitpunkt der Probenahme nach Beginn des Eduktstromes) bei den Strömungsgeschwindigkeiten

- o 2o ml/min
- ● 5o ml/min

Da bei der Messung der Deaktivierungskurven die Änderung der Produktverhältnisse teilweise schnell erfolgte im Vergleich zur Messzeit (bis zu 3o min je Chromatogramm), war zum Erzielen von Meßpunkten in dichtem zeitlichen Abstand für jeden Meßpunkt ein frischer (oder frisch

ausgeheizter) Katalysator erforderlich.

Um eine Übersicht über die von Leervolumina verursachten Verzögerungen bei der Feststellung der Produktzusammensetzung zu erhalten, wurden die Kurven in den Abbildungen 19, 20 aufgenommen.
In ihnen ist die Konzentration des dem GC zugeführten Produktstroms aufgetragen gegen die Zeit, die vom Umschalten auf den Eduktstrom bis zum Zeitpunkt der Probenahme vergangen ist. Die erste Probenahme geschah bei den Strömungsgeschwindigkeiten größer als 5o ml/min nach 12o sec, bei langsameren Strömungsgeschwindigkeiten nach 2oo sec. Abbn 19 und 20 kann man entnehmen, daß die Kohlenwasserstoffkonzentration in diesen Fällen der vollen Kohlenwasserstoffkonzentration entsprach.

Alle bis zur Probenahme seit dem Umschalten auf Kohlenwasserstoff vergangenen Zeiten (bei der Feststellung der Deaktivierung) wurden korrigiert mit der definierten Betriebszeit o . Als Betriebszeit o soll der Zeitpunkt gelten, an dem die Hälfte der vollen Kohlenwasserstoffkonzentration im Produktstrom erreicht ist.

Die Konzentrations-Zeit-Diagramme wurden mit drei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten mit verschiedenen differentiellen Glas- und Quarzreaktoren (Abbildungen 13, 14) durchgeführt. Dabei wurden keine Unterschiede in Bezug auf die Form des Reaktors festgestellt. Es liegt bei den verwendeten Siebfraktionen (1oo/14oum) in jedem Fall eine Pfropfenströmung vor (Pfropfenströmung liegt in Rohrreaktoren vor, wenn der Partikeldurchmesser höchstens 1/3o des Reaktordurchmessers (1o-12 mm) beträgt).

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Druckabhängigkeit katalytischer Reaktionen

Wie schon in 1. festgestellt, ist bei den Reformierprozessen der Druck von großer Bedeutung für den Umsatz und die Standzeit der Katalysatoren (100). Eine Druckänderung kann Einfluß nehmen auf den Stofftransport zur Katalysatoroberfläche, die Adsorption der Reaktanden und die Katalysatoraktivität. Es sind auch Hydrierreaktionen bekannt, die bei hohen Drücken grundsätzlich anders ablaufen können als Niederdruckhydrierungen (101).
Untersuchungen des Einflusses des Gesamtdrucks auf die Kinetik der Reformierreaktionen führen zum Teil zu widersprüchlichen Ergebnissen. In den frühen Untersuchungen zur Isomerisation von n-Hexan an bifunktionellen Katalysatoren fand Ciapetta (102) eine Abnahme des Umsatzes und Erhöhung des Gesamtdrucks bei konstanter Kontaktzeit.
Wurde aber die Raumgeschwindigkeit ($\frac{\text{Volumen flüssiges}}{\text{Reaktorvolumen}}$ $\frac{\text{Umsatzprodukt}}{\text{Zeit}}$) konstant gehalten, ergab sich bei konstantem H_2/kw-Verhältnis keine Abhängigkeit des Umsatzes vom Gesamtdruck. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch Sinfelt (103) bei der Untersuchung der Isomerisierung von Pentan an einem Pt-Al_2O_3-Katalysator.
Während aber Ciapetta keinen Einfluß des Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff-Verhältnisses feststellt, findet Sinfelt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem KW-Partialdruck zunimmt und mit steigendem H_2-Partialdruck abnimmt. Er beschreibt die Ergebnisse in einer Geschwindigkeitsgleichung mit + 0.5ter Ordnung in Bezug auf den Kohlenwasserstoff-Partialdruck und - 0.5ter Ordnung in bezug auf den Wasserstoff- Partialdruck.
Später findet Voorhies et al. (104, 105) an n-Pentan, n-Hexan und Cyclohexan ähnliche experimentelle Ergebnisse.

Die Isomerisierungs- (und Hydrocrack) Geschwindigkeit genügt einem Ansatz 1.Ordnung in Bezug auf den Kohlenwasserstoff-Partialdruck, wobei er die Konzentration des im Überschuß vorliegenden Wasserstoffs als konstant annimmt. Die Gesamtdruckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten korrel iert Voorhies mit einem Langmuir- Hinstelwood-Ansatz. Die Meßergebnisse werden am besten durch einen Term wiedergegeben, der sich aus einem Zweizentrenmechanismus ableiten läßt. Froment (106) kommt schließlich nach kinetischen Untersuchungen an einem Pt/Al_2O_3-Katalysator zum Schluß, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Adsorption des Kohlenwasserstoffs ist; er beschreibt seine Ergebnisse mit einem HOUGEN-WATSON-Ansatz. Die Unabhängigkeit des Umsatzes bei konstanter Raumgeschwindigkeit und konstantem H_2/KW-Verhältnis konnte er bestätigen. Anhand der Produktverteilung der Hydrocrackprodukte von n-Pentan findet Froment (107) schließlich an einem bifunktionellen Katalysator Al_2O_3 , daß die Reaktion fast ganz auf dem Platin abläuft. Die Geschwindigkeit dieser Hydrogenolysereaktion ist eine lineare Funktion des Gesamtdrucks.

Bei ähnlichen Versuchsbedingungen kommen andere Autoren aber zu abweichenden Ergebnissen.

So berichtet Schulz (108), daß bei seinen Untersuchungen an einem Pt-Ca-Y-Zerlith-Katalysator die Hydroisomerisierung bei Steigerung des H_2-Partialdrucks aber konstantem KW-Partialdruck und konstanter Verweilzeit bei Einsatz von n-Dekan ein Minimum bei 20 bar erreicht, während bei diesem Druck der Hydrocrackumsatz (und auch der Gesamtumsatz) maximal ist. Für die Hydroisomerisierung findet Schulz ein Maximum bei 40 bar.

Thielebeule et al. (109) hatten schon 10 Jahre vor diesen Ergebnissen an Pt/Al_2O_3 bei Einsatz von n-Hexan ein Maximum des Isomerisierungs- und Hydrocrackumsatzes bei der Drucksteigerung bei 20-60 bar beobachtet, das sich mit steigender Kettenlänge des Einsatzkohlenwasserstoffs zu höheren Drücken verschob. Ihre Erklärung dieses Effekts, nämlich

eine Konkurrenz zwischen den Spezies bei der Adsorption von Wasserstoff und Kohlenstoff, wird auch von Schulz [illegible] [illegible].

Bursian (110) begründet ein von ihm bei der [illegible] von n-Butan an einem Pt/Al_2O_3-Katalysator gefundenes Maximum bei der Steigerung von H_2- und KW-Druck mit der schnellen [illegible] bei niedrigen Partialdrücken, die dann zu kleinen gemessenen Umsätzen führt.
Etwa gleichzeitig fand Minachev (111), daß die Isomerisierung von [illegible] an einem H-Mordenit-Katalysator erst bei kleinen (<2,5) Partialdruckverhältnissen Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff von diesen unabhängig ist. Bei größeren H_2/KW-[illegible].
[illegible] (112) [illegible] Existenz mehrerer aktiver Zentren, auf denen die Crackung von C_3H_8 und des anfangs gebildeten C_2H_6 verschieden schnell abläuft, wobei die C_2H_6-Bildung vom Druck (hier gemessen zwischen 1 und 7 bar) abhängig ist.
Trotz der Bedeutung erhöhter Drücke beim Reforming-Prozeß ist die Zahl der Untersuchungen der Auswirkung erhöhter Drücke auf die [illegible] Reaktion relativ klein; ein Vergleich der Ergebnisse seit den ersten Arbeiten von Ciapetta zeigt außerdem widersprüchliche experimentelle Ergebnisse, wobei Schulz, Thieleheule, Bursian und Tsjeng von Extremwerten der Umsätze bei steigendem Druck berichten, während Froment, wie vorher schon Sinfelt, eine Unabhängigkeit der Isomerisierungsumsätze von Alkanen an bifunktionellen Katalysatoren bei konstanter Raumgeschwindigkeit und konstantem Partialdruckverhältnis H_2/KW feststellt.
In einer Hochdruckapparatur (Abb.15), bei deren Aufbau auf die Vielseitigkeit des in 4.1. beschriebenen Versuchsaufbaus verzichtet werden mußte und in der Rotameter die exakt anzeigenden U-Rohr-Strömungsmesser ersetzten, wurde

der Einfluß des Gesamtdruckes auf die Kinetik der Crack- und Isomerisierungsreaktion untersucht. Diese Reaktionen sollten auch beim Einsatz des TiO_2 im Vordergrund stehen.

Als Katalysator wurde ein platiniertes Al_2O_3 eingesetzt, an dem in der Arbeitsgruppe schon Infrarotspektroskopie und GC-Untersuchungen durchgeführt wurden (Höffkes, Hollenberg, Zachos, Weinstrauch, Denecke)

Wie die Literaturübersicht zeigt, sind sowohl Messungen bei konstanter Kontaktzeit als auch bei konstanter Raumgeschwindigkeit (definiert als Volumen des flüssigen Einsatzproduktes bei 20^o und 1 at), jeweils bei konstantem Wasserstoff/Kohlenwasserstoffverhältnis, durchgeführt worden.

In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Umsätze vom Gesamtdruck deshalb nicht nur bei konstanter Kontaktzeit, sondern auch bei konstanter Raumgeschwindigkeit untersucht; außerdem wurde auch der Einfluß einer Änderung der Partialdruckverhältnisse H_2/KW auf den Katalysator bei erhöhtem Druck gemessen.

Um Einflüsse des Desaktivierungsverhaltens möglichst auszuschließen, wurde für die verschiedenen Katalysatoreinwaagen ein gleiches Aktivitätsniveau angestrebt: nach Ausheizen im nachgereinigten H_2-Strom bei 530^oC wurde n-Hexan mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200ml/min bei einem H_2/KW-Verhältnis von 10:1 und einem Gesamtdruck von 4 bar über den Katalysator geleitet. Nach ca. 70 min stellte sich ein Aktivitätsniveau ein, das während der Meßdauer (8-9h) konstant blieb. Erst dann wurde mit dem Versuchsprogramm begonnen, an dessen Ende eine Messung bei 4 bar, 200ml/min und einem Mol-Verhältnis H_2/KW von 16 stand. Die Konstanz des Aktivitätsniveaus wurde so laufend überprüft.

Die Ergebnisse der Messungen der Isomerisierungs- und Crackaktivität stellt Abb. 21 dar.

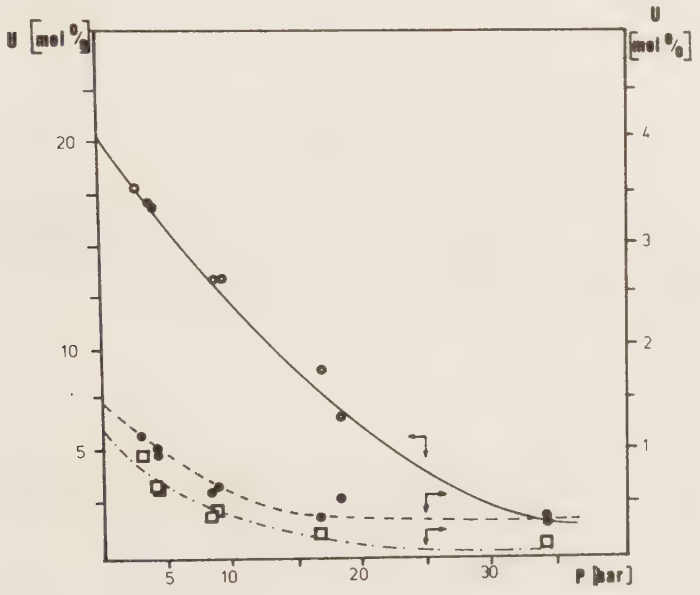


Abb. 21 : Isomerisierung (•), Crack- (•) und Cyclisierungsprodukte (□) beim Einsatz von n-Hexan an einem bifunktionellen Pt/Al_2O_3 Katalysator.

Aufgetragen ist der Umsatz in Molen des jeweiligen Produkts aus 1oo ml eingesetztem Hexan. Die Katalysatoreinwaage beträgt 18o mg, daß Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff-Molverhältnis beträgt 16 zu 1 bei einer Meßtemperatur von 37o °C.

Tabelle 12 zeigt die Druckabhängigkeit der Crack-, Isomerisierungs- und Cyclisierungsprodukte in einem Druckbereich zwischen 3 und 34 bar.

Druck (bar)	3	4	4.2	9.7	10	17.3	18.5	34
Isomerisierung in Mol%	17.63	17.4	17.26	13.05	13.12	8.75	6.3	2.1
Crackprodukte in Mol%	0.81	0.58	0.575	0.375	0.38	0.23	/	0.16
Cyclisierungspr. in Mol%	1.07	0.98	0.965	0.58	0.595	0.365	0.5	0.32

Tabelle 12 Druckabhängigkeit der Aktivität und Produktverteilung an einem Pt/ γ-Al_2O_3-Katalysator.

Die quantitative Auswertung der Crackprodukte zeigte keine Abhängigkeit der Selektivität vom Druck (bei konstantem H_2/KW-Molverhältnis 16:1).

Der Einbau einer 75m-Squalansäule und die Kühlung des Ofenraums machten bei einigen Meßreihen die Trennung des Methan- vom Ethanpeak möglich. An exemplarischen Messungen im Druckbereich bis 2o bar konnte gezeigt werden, daß für jedes Mol eingesetztes Hexan zwei Mole Crackprodukte gebildet werden, daß also nur eine Primärcrackung stattfindet. (Tabelle 13)

Aus 100 Molen eingesetztem Hexan entstehen bei 370 C und einem Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffverhältnis von 16 zu 1 folgende Kohlenwasserstoffe (Crackprodukte):

Druck	Pentan	Butan	Propan	Ethan	Methan	Summe
4 bar	38	29	62	31	39	199
9.7 bar	40	26	62	30	41	199
17.3 bar	42	30	60	30	39	201

Bei der quantitativen Auswertung der Crackprodukte ergibt sich dann für die Spaltproduktverteilung unter der Annahme, daß nur Primärprodukte auftreten, Tabelle 14 :

Spaltproduktverteilung bei verschiedenen Drücken in Mol%

	3	4	4.2	9.7	10	17.3	18.5	34
Methan	18	20	20	21	20	19	19	19
Ethan	17	16	15	15	17	16	15	15
Propan	31	31	32	31	30	30	30	33
Butan	15	15	15	13	15	15	15	15
Pentan	19	18	18	20	18	19	21	17

Wie schon in 1.2. festgestellt, wird das Molekül bei Reaktionen, die am Metall ablaufen, bevorzugt von den Molekülenden her zerlegt, während bei Reaktionen, die auf dem Oxid ablaufen, die Reaktion im wesentlichen in der Molekülmitte abläuft.

Die Produktverteilung Tabelle 14 zeigt, daß bei dem vorliegenden Katalysator der metallischen Komponente ein erheblicher Anteil an der Crackung zukommt, gerade auch weil Platin - im Gegensatz zu Palladium - nur eine geringe Selektivität bei den Hydrogenolysereaktionen zeigt. Bei dünnen Platinfilmen beträgt nach (113) die Bruchwahrscheinlichkeit zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom im n-Hexan etwa o.4, während der Propananteil in Tabelle 14 auf eine Bruchwahrscheinlichkeit in der Molekülmitte von o.3 schließen lässt.

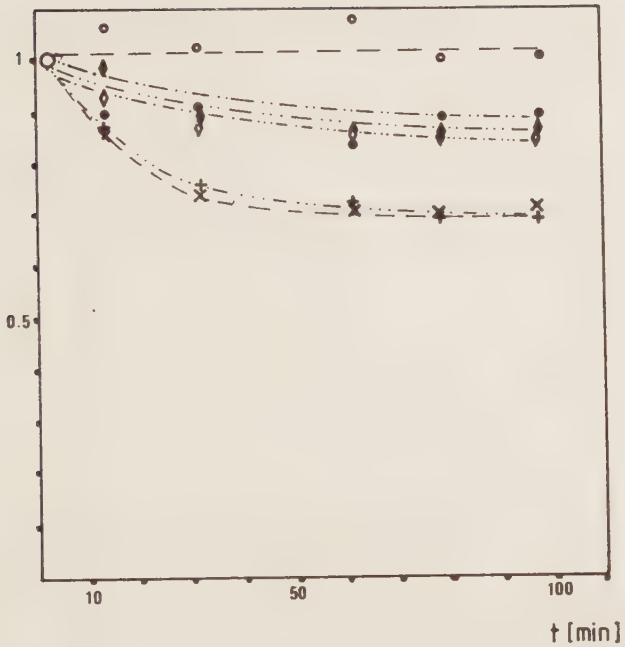
Auffällig bei der Betrachtung der Bruchwahrscheinlichkeiten im Druckbereich 3 bis 34 bar ist die Tatsache,

daß die Bruchwahrscheinlichkeit zwar am Molekülrand am größten ist, aber nicht monoton zur Molekülmitte hin abfällt. Der verhältnismäßig kleine Anteil der Brüche zwischen dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom findet eine Erklärung bei der Betrachtung der Ergebnisse der Umsetzung von 1-Hexen in der Hochdruckapparatur bei einem Gesamtdruck von 4 bar. Eine Überprüfung des Desaktivierungsverhaltens der verschiedenen Crackprodukte liefert nämlich die in Abb. 22 dargestellten Ergebnisse.

Die Umsätze sind dabei auf den nach 15o sec gemessenen Umsatz normiert.
Der Methan + Ethan - Peak zeigte keine Änderung, die Propen, n-Penten und i-Penten - Bildung geht auf etwa 9o % , die Umsetzung zu den Butenen auf etwa 7o % der Anfangsaktivität zurück.
Es ist also möglich, daß der Mechanismus der Spaltreaktion nicht für alle Spaltprodukte gleich ist.
Da aus Gründen der Vergleichbarkeit eine konstante Aktivität angestrebt wurde, sind die Katalysatoren, bedingt durch die Vorbehandlung, teilweise desaktiviert, so daß die gemessenen Penten- und vor allem Butenwerte (die auch die Aufteilung des Methan/Ethanpeaks auf die beiden Spaltprodukte bedingen) kleiner sind als bei einem nicht desaktivierten Kontakt.

Insgesamt unterscheidet sich die Spaltproduktverteilung deutlich von der an einem reinen Platinfilm gemessenen (113).

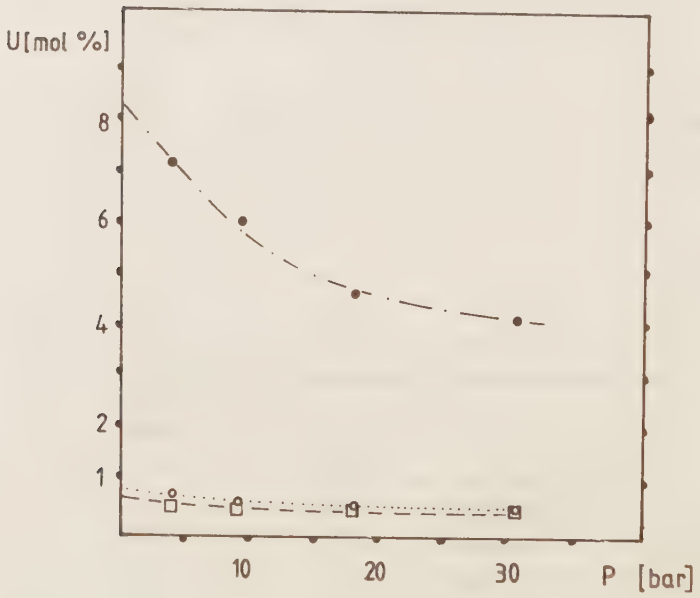
Auch bei konstanter Raumgeschwindigkeit (definiert als Volumen flüssiges Einsatzprodukt geteilt durch das Katalysatorvolumen und die Zeit) ergibt sich eine Abnahme des Gesamt-, Crack-, Isomerisierungs- und Cyclisierungsumsatzes bei wachsendem Gesamtdruck (Abb. 23).



- Methan und Ethan
- Propen
- Penten
- i-Penten
- Buten
- i-Buten

Abb. 22 : Desaktivierung des Umsatzes zu verschiedenen Spaltprodukten bezogen auf den nach 150 sec bestimmten Umsatz

In Bezug auf den Kohlenwasserstoff - und Wasserstoff-Partialdruck sind die Reaktionsgeschwindigkeiten insgesamt von negativer Ordnung.



• Isomerisierungsprodukte
∘ Cyclisierungsprodukte
□ Crackprodukte

Abb.23 : Druckabhängigkeit der Cyclisierung, Isomerisierung und Spaltreaktion bei konstanter Raumgeschwindigkeit und einer Reaktionstemperatur von 370 °C. Raumgeschwindigkeit = 50 h^{-1}.

Nach dem von Weisz (26) vorgeschlagenen bifunktionellen Mechanismus werden die Alkane am Edelmetall dehydriert, diffundieren zu einem sauren Zentrum, werden dort gecrackt oder isomerisiert und wandern anschließend auf das Metall, wo sie hydriert werden.
Bei Zugrundelegung eines bifunktionellen Mechanismus für Cracken und Isomerisieren von Alkanen erhält man einen kinetischen Ausdruck der Form

$$r = \frac{k \cdot p_{KW} / p_{H_2}}{1 + k \cdot p_{KW} / p_{H_2}}$$

Hier ist der Partialdruck des Alkens in der Gasphase mit dem adsorbierten Alken verknüpft über die Langmuir-Beziehung.
Da dieser Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung ist, erwartet man keine Änderung des Umsatzes zu Crack- und Isomerisierungsprodukten bei konstanter Raumgeschwindigkeit und konstantem Molverhältnis H_2/KW (102, 103, 106).

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die KW-Konzentration wird von Voorhies (104) als 1.Ordnung für die KW-Konzentration angegeben.
Ein nichtlineares Verhältnis der Reaktivität des 1-Hexen in Abhängigkeit vom Partialdruck, das Hollenberg an einem γ -Al_2O_3-Katalysator feststellte, konnte in dem vorliegenden platinierten γ-Al_2O_3 nicht festgestellt werden.
Bei der Meßreihe Abb 24 ist die Isomerisierung (∘), das Cracken (□) und die Cyclisierung (•) in Abhängigkeit vom H_2 - zu Kohlenwasserstoffverhältnis bei konstanter Kontaktzeit und einem konstanten Gesamtdruck von 16 bar dargestellt.

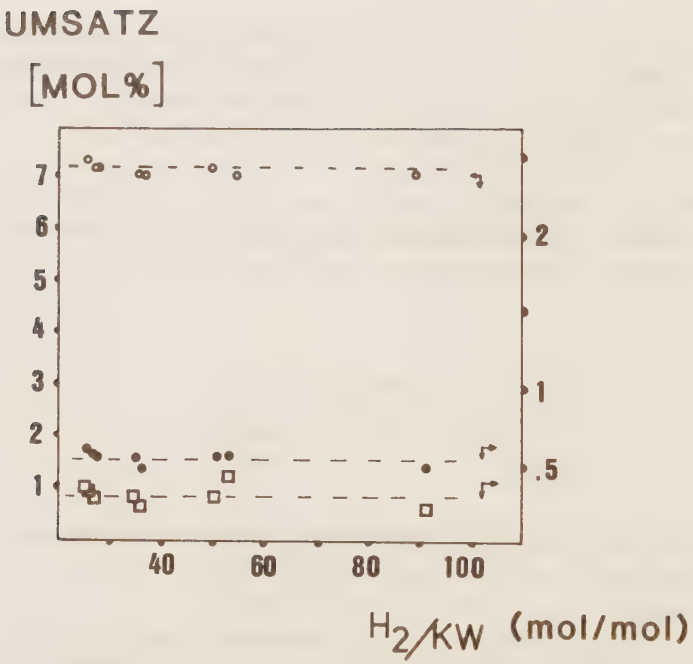


Abb. 24:
Abhängigkeit der Isomerisierung (∘), Cyclisierung (•) und der hydrierenden Spaltung (□) vom Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff bei konstantem Gesamtdruck (16 bar) und konstanter Kontaktzeit bei einer Temperatur von 370° C

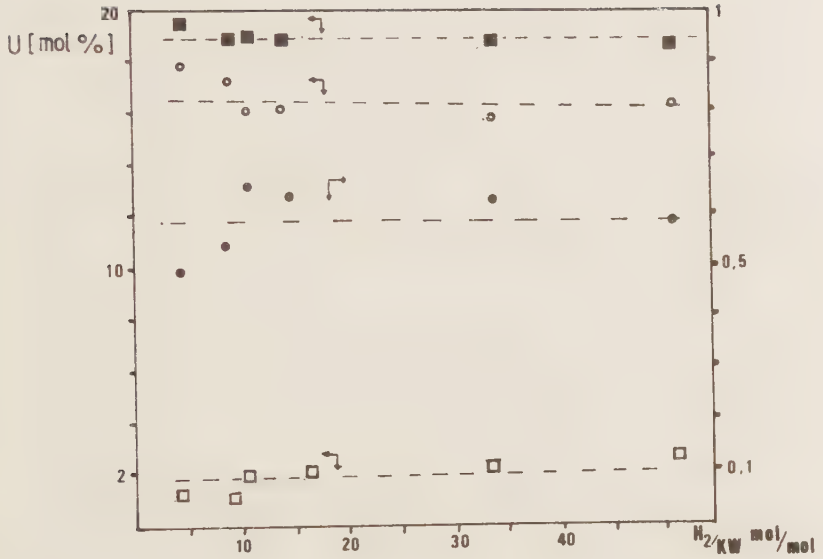


Abb. 25 : Abhängigkeit der Isomerisierung (•), Cyclisierung (•), hydrierenden Spaltung (□) und des Gesamtumsatzes (■) vom Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff bei konstantem Gesamtdruck (3.5 bar) und konstanter Kontaktzeit bei einer Temperatur von 370 °C.

Die Meßtemperatur betrug wieder 370° C nach einer Vorbehandlungstemperatur von 530° C.

Es zeigt sich, daß die Umsätze im untersuchten Druckbereich bis 36 bar vom Molverhältnis Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff unabhängig sind. (Abb. 24, 25)
Da der Wasserstoff im Überschuß vorliegt und sein Partialdruck als konstant angesehen werden kann, ist die Isomerisierungs-, Cyclisierungs- und Spaltungsgeschwindigkeit in Bezug auf den KW- Partialdruck von 1. Ordnung.

Die in Abb. 23 dargestellte Abnahme des Umsatzes bei konstanter Raumgeschwindigkeit und steigendem Gesamtdruck bedeutet dann, daß der H_2- Partialdruck mit einer Potenz < -1 in den Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit eingehen muß.

Der Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme eines einfachen bifunktionellen Mechanismus gibt also die Meßergebnisse nicht richtig wieder.
Unterstellt man aber eine Umsetzung auch am Platin alleine, kann man die experimentellen Ergebnisse wie folgt deuten:

An Metallkatalysatoren im Druckbereich bis 1 bar fand Sinfelt (114) eine abnehmende Geschwindigkeit der Hydrogenolyse von Ethan bei steigendem H_2- Partialdruck.
Sinfelt vermutet, daß der Kohlenwasserstoff an den Metallen dissoziativ adsorbiert wird. Der adsorbierte atomare Wasserstoff spaltet dann aus dem Kohlenwasserstoff weitere H-Atome unter der Bildung molekularen Wasserstoffs ab, sodaß Kohlenwasserstoffe mit einem Wasserstoffunterschuß entstehen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann die Reaktion dieser Kohlenwasserstoffe mit dem Wasserstoff (der Gasphase) , wobei die C-C Bindungen gespalten werden.

An einem Pt/Al_2O_3 -Katalysator (Metallgehalt 10%)

findet Garin (115) ebenfalls eine negative Ordnung der Isomerisierung und Hydrogenolyse in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck. Auch bei diesen Messungen beträgt der Gesamtdruck bis zu 1 bar. Garin vermutet als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auch die C-C-Spaltung oder die Isomerisierung. Anders als Cimino (116) erwägt er aber als Mechanismus der Abspaltung des Wasserstoffatoms vom Kohlenwasserstoff nicht eine dissoziative Adsorption, sondern die Reaktion adsorbierten Wasserstoffs mit dem Gasphasen-Kohlenwasserstoff. Die weitere Abspaltung von Wasserstoff würde dann wieder durch die Reaktion von adsorbiertem atomarem Wasserstoff mit dem adsorbierten Kohlenwasserstoffrest erfolgen. Mit der Zahl der abgespaltenen Wasserstoffatome steigt die negative Reaktionsordnung. Die Spaltproduktverteilung (Tabelle 20) zeigt, daß ein Teil der Spaltungsreaktion auf dem Platin allein abläuft. Die von Sinfelt und Garin (114, 115) angegebenen Mechanismen beschreiben die gemessene Abhängigkeit von Hydrocracking und Isomerisierung vom Wasserstoffpartialdruck unter der Annahme, daß auch die Isomerisierung teilweise auf dem Metall alleine abläuft.
Isomerisierung und Spaltung nur an den sauren Zentren des Katalysators lassen eine Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck erwarten, wie man sie bei einem bifunktionellen Mechanismus findet. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ergibt sich die Isomerisierung des adsorbierten Carbeniumions (111).

Ein Einfluß des Gesamtdrucks auf die Isomerisierung und das Hydrocracken bei konstantem H_2/KW- Molverhältnis und konstanter Raumgeschwindigkeit ist bei einem bifunktionellen Mechanismus nicht zu erwarten; läuft jedoch die Reaktion auch auf dem Metall ab, wird der Umsatz nicht nur bei konstanter Kontaktzeit, sondern auch bei konstanter Raumgeschwindigkeit

mit wachsendem Druck bei konstantem Verhältnis H_2 zu Kohlenwasserstoff abnehmen, da die Reaktion in Bezug auf den Wasserstoffpartialdruck von einer negativen Ordnung kleiner als -1 ist. Diese Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck wirkt sich umso stärker aus, je größer der Anteil der auf dem Metall allein ablaufenden Reaktionen ist.

6.2. Der SMSI- Effekt

Der von der Exxon- Gruppe in die Literatur eingeführte (55) Begriff der " strong metal-support interaction " beschreibt die Unterdrückung der CO und H_2 Adsorption nach einer Behandlung mit reduzierenden Gasen bei Temperaturen von über 500 °C auf Metallen, die auf einem reduzierbaren Trägeroxid aufgebracht sind. In der vorliegenden Arbeit soll der oben definierte Begriff den Zustand eines Katalysators nach der Behandlung mit reduzierenden Gasen bei hohen Temperaturen kennzeichnen, unabhängig davon, ob auf die chemisorptiven Eigenschaften (bezüglich H_2 und CO) eingegangen wird.

In jüngster Zeit wurde neben den Begriff SMSI auch die Bezeichnung "weak metal-support interaction (WMSI)" gestellt. So zeigen hochaufgelöste transmissions-Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Metallen auf nicht reduzierbaren Oxiden (Al_2O_3, SiO_2, MgO), auf Aktivkohle oder Graphit neben dünnen Metall- "Flößen" auch dreidimensionale Partikel mit fcc oder icosaedrischer Struktur (117). Dabei überwiegt fcc bei kleinen Partikeln und relativ starker Wechselwirkung, bei schwacher Wechselwirkung und großen Teilchen dominiert die stabilere icosaedrische Form. Insbesondere zeigen Platin-Teilchen nach Sauerstoffeinwirkung größere Unordnung , kehren aber nach Reduktion zur fcc - Struktur zurück (69). Bond (70), der über die Träger - Metall- Wechselwirkung einen Überblick gibt, benutzt zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen kleinen Metallpartikeln und Zeolithen zusätzlich den Begriff " medium metal-support interaction ".

In folgenden soll eine Übersicht gegeben werden über die Veränderungen von Metall und Träger, die nach Behandlung mit H_2 bei hohen Temperaturen (> 500 °C) von Kontakten aus Metallen auf reduzierbaren Oxiden, insbe-

sondere auf TiO_2, den Übergang von einem Zustand schwacher Wechselwirkung zum SMSI- Zustand bewirken.

Eine große Anzahl von Autoren beschäftigt sich mit der Chemisorption vieler Moleküle auf Katalysatoren (insbesondere vom WMSI-Typ); eine Unterscheidung von durch Teilchengrößenunterschiede einerseits und Metall-Träger-Wechselwirkungen andererseits verursachten Effekten ist hier kaum möglich.

Auch bei der Bestimmung der katalytischen Eigenschaften ist die Trennung der durch Teilchengrößenunterschiede verursachten Effekte von Auswirkungen der Metall-Träger Wechselwirkung problematisch.

Das katalytische Verhalten der Metalle im SMSI-Zustand ist erst bei wenigen Reaktionen untersucht worden, doch zeigen sich zwei deutlich unterschiedliche Effekte:
Bei einer Gruppe von Reaktionen ist die Aktivität im SMSI-Zustand (erhalten durch eine Reduktion bei mehr als 500 °C) wesentlich kleiner als im Zustand schwacher Metall-Träger Wechselwirkung (Reduktionstemperaturen 200 bis 350 °C oder Hochtemperaturbehandlung mit nicht reduzierenden Gasen). Eine zweite Gruppe von Reaktionen zeigt eine gegensätzliche Auswirkung des SMSI-Zustands. Das Ausmaß der Aktivitätsunterschiede zwischen SMSI und WMSI - Zuständen hängt stark von der Art des Metalls ab, bei einigen Metallen und Reaktionen ist kein Unterschied zwischen den Zuständen starker und schwacher Wechselwirkung festzustellen.
Zur ersten Gruppe zählen hydrierende Spaltungsreaktionen von Ethan (118), Pentan, n- Hexan (119) und n-Heptan (120) und die Benzolhydrierung (121). Untersuchungen über die Unterschiede zwischen verschiedenen Metallen beim Übergang von einem Zustand schwacher zu einem Zustand starker Wechselwirkung zwischen Metall und Träger (118) zeigen, daß von den Metallen der ersten Reihe Eisen im Zustand der SMSI nicht aktiv ist, vermutlich, weil es tief im Träger sitzt. Kobalt und Nickel zeigen sich weniger aktiv als in einem Zustand schwacher Wechselwirkung.

Bei den edlen Metallen der Gruppe VIII scheint der Unterschied in der Aktivität zwischen den Zuständen schwacher und starker Wechselwirkung von links nach rechts zuzunehmen.

Belegt man die Träger mit Ruthenium, ist der Unterschied der katalytischen Aktivität klein, doch verlieren solche Katalysatoren beim Übergang zum SMSI Zustand ihre Fähigkeit, n-Heptan zu dehydrieren und katalysieren statt dessen bevorzugt Isomerisierungsreaktionen (120). Katzer (122) stellt fest, daß weder die Selektivität noch die Aktivität von Rh/TiO_2 bei der Bildung von Methanol wesentlich von der Reduktionstemperatur abhängen.

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese und der Bildung von Methan aus CO zeigen die Metalle der Gruppe VIII mit Ausnahme von Eisen ein aktiveres katalytisches Verhalten im SMSI-Zustand.

Während Ruthenium und Kobalt etwa dieselbe Aktivität(123) wie im WMSI- Zustand haben, zeigen sich z.B. bei Nickel deutliche Unterschiede in der Verteilung der Produkte zwischen SMSI und WMSI : im SMSI-Zustand erhält man einen größeren Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe.(124) Die größere Aktivität eines Rh/TiO_2 - Katalysators verglichen mit einem Kontakt Rh/SiO_2 (125) für die NO + CO - Reaktion wurde schon bei der Besprechung des Trägeroxids erwähnt.

Kürzlich stellten Delek et al. eine , wie sie es nennen, "anomale" Wechselwirkung zwischen Metall und Träger an einem Cu/TiO_2 - Katalysator fest (126).

Die Fähigkeit, Aldehyd zu hydrieren,wird durch eine Hochtemperaturreduktion (5oo ^{o}C) stark eingeschränkt; ein Vergleichskatalysator auf SiO_2 zeigte keine Abhängigkeit der Ausbeute von der Reduktionstemperatur. Es scheint dies die erste Beobachtung von SMSI-Effekten an einem Metall zu sein, das nicht der Gruppe VIII angehört.

Messungen in jüngster Zeit deuten darauf hin, daß auch Systeme, in denen i.a. nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Metall und Träger ausgeprägt ist, bei sehr hohen Temperaturen SMSI zeigen können.

So desaktivieren Pt/Al_2O_3 (127), Pt/SiO_2 und Ni/SiO_2 (85) bei sehr hohen Reduktionstemperaturen (650 °C) stärker, als man durch Sinterprozesse allein erwarten dürfte. Die so behandelten Kontakte lassen sich zudem durch Oxidation und anschließende Reduktion bei niedrigen Temperaturen reaktivieren (128).

SMSI-Effekte bei Pt/Al_2O_3 - Katalysatoren veranlassen Ren Yuan (129), die Bildung einer Pt-Al-Legierung zu vermuten. Bei Steigerung der Reduktionstemperatur wird die Metall-Träger-Wechselwirkung durch Umwandlung einer platinreichen in eine aluminiumreiche Legierung verstärkt. Die Legierungsbildung, mit der auch Dautzenberg (130) Aktivitätsverluste (Hydrogenolyse) nach Hochtemperaturreduktion erklärt, wird von Martin et al. (131) und Bruch et al. (65) bestritten; sie begründen Aktivitätsverluste bei der Spaltungsreaktion mit der Bildung von Pt (1 1 1) auf der Oberfläche. Der Verlust der Crack-Aktivität bei steigender Ausheiztemperatur hängt davon ab, ob das Platin anfangs als Metall oder Oxid vorliegt.

Praliaud et al. (132) finden bei Pt/SiO_2-Katalysatoren Hinweise auf die Bildung einer Ni-Si-Legierung.

Die Änderungen der chemisorptiven Eigenschaften von Platin und Iridium auf TiO_2-Al_2O_3-Mischkatalysatoren werden von McVicker (133) als SMSI-Effekt gedeutet. Die unterdrückte Wasserstoffadsorption nach Hochtemperaturreduktion ist nicht die Folge veränderter Metalldispersionsgrade, sondern eine Folge von reduzierten Gruppe VIII-Metall - TiO_{2-x} -Verbindungen auf der Al_2O_3-Oberfläche. Der SMSI-Zustand wird durch höhere Reduktionstemperaturen und längere Reduktionszeiten verstärkt.

Bei diesen Beobachtungen an SMSI- Systemen ist nicht auszuschließen, daß Wasserstoff stark gebunden wird (134) oder die Metall- Kristallite mit aus dem Träger diffundierenden Verunreinigungen (z.B. Schwefel) bedeckt werden. Ob die an TiO_2 - Systemen beobachteten Effekte auch an Al_2O_3 oder SiO_2 auftreten, ist noch nicht endgültig klar : Vannice et al. (135) finden bei ihren kürzlich veröffentlichten vergleichenden Messungen der Adsorptionswärmen von Platin auf TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 sowie SiO_2-Al_2O_3-Mischkatalysatoren als Ursache der verminderten Chemisorption nach der Hochtemperaturreduktion eine durch sich ändernde Kristallitgrößen geschwächte Pt-CO-Bindung. Eine deutlich herabgesetzte Adsorptionswärme nach einer Reihe von Reduktions-Oxidationszyklen zeigte aber lediglich das auf dem Titandioxid aufgebrachte Platin.

Andere Oxide der Gruppen IIIa-Va , die SMSI zeigen, sind Nb_2O_5, Ta_2O_5 und V_2O_5 (56 ,136). Chung findet einen SMSI-Zustand auch bei Pt/$SrTiO_3$-Filmen (137, 138).

Dall'Agnol et al. stellten kürzlich einen Abfall (139) der H_2-Chemisorption nach einer Reduktion bei 600 °C an einem Rh/ZrO_2- Kontakt fest. Bei unveränderter Selektivität ist auch die Aktivität bei katalytischen Reaktionen herabgesetzt. Eine Reduktion des Zirkoniumdioxid-Festkörpers ist kaum möglich, so daß einige der Erklärungen des SMSI-Effekts (siehe 6.3.) bei Gruppe VIII-TiO_2-Katalysatoren hier keine Gültigkeit haben (140). Allerdings schlägt Fleisch (144) für " nichtreduzierbare Oxide " (La_2O_3 , Al_2O_3) eine teilweise Reduktion oberflächennaher Schichten als Erklärung vor.

Die Reduktionstemperaturen, bei denen SMSI eintritt, hängen stark vom Charakter des Oxids ab, auf dem das Metall aufgebracht wurde. Zu den Charakteristika einer SMSI zählt auch, daß die Fähigkeit, H_2 und CO zu adsorbieren, nach einer Behandlung mit Sauerstoff und anschließender Reduktion bei niedrigen Temperaturen vollständig wiederhergestellt wird.

Für die durch SMSI verursachten Effekte gibt es verschiedene, sich teilweise ergänzende Deutungen, die mit einer Literaturübersicht im folgenden einander gegenüber gestellt werden sollen.

a) Kurz nach den ersten veröffentlichten Beobachtungen eines SMSI-Effektes durch Tauster et al. (55 -57) vermuten Menon und Froment (134), daß das Metall nach der Hochtemperaturreduktion mit stark gebundenem Wasserstoff beladen ist, der eine weitere Adsorption von Wasserstoff - oder Kohlenmonoxid - unterbindet. Die nach einer Oxidation wiederhergestellte Adsorptionsfähigkeit erklärt sich mit der Entfernung des stark chemisorbierten Wasserstoffs durch eine Reaktion mit dem Sauerstoff, die zwar schon bei Raumtemperatur stattfindet, aber erst bei Temperaturen über 3oo ^{o}C den Wasserstoff vollständig entfernt (141).

Da die Selektivität der Metalle in Kohlenwasserstoffreaktionen durch die Oberflächenkonzentration des Wasserstoffs beeinflußt wird (142 , 143), sollte die Einstellung einer starken Wechselwirkung zu ausgeprägten Selektivitätsänderungen führen, die den Selektivitätsänderungen durch andere Wasserstoff- Oberflächenkonzentrationen ähnlich sein sollten.

b) Viele Autoren stellen als mögliche Erklärung der SMSI zur Diskussion, daß während der Hochtemperaturreduktion das Oxid teilweise reduziert wird und seine Kationen dann

ungepaarte d-Elektronen aufweisen.

Das niedrigere Oxid kann in diesem Zustand dann die elektronischen und physikalischen Eigenschaften - wie zum Beispiel die Form der Teilchen - beeinflussen. Von einigen Autoren wird auch ein Elektronenübergang vom Oxid auf das Metall für möglich gehalten (145-147). Unterschiedliche Elektronenschalen verschiedener Metalle führen zu Selektivitätsunterschieden. Sollte der von Tauster und anderen formulierte Elektronentransfer stattfinden (55), muß die Selektivitätsänderung ähnlich ausfallen, wie beim Wechsel auf ein im Periodensystem weiter links stehendes Metall (70).

Kürzlich fand Herrmann (148) bei vergleichenden Messungen von Nickel, Platin und Rhodium auf TiO_2, daß bei gleichen Metallgehalten die Stärke der SMSI, ausgedrückt durch das Verhältnis der adsorbierten H_2-Mengen im weak metal-support interaction - Zustand zur H_2-Menge, die im SMSI-Zustand adsorbiert wurde, von Nickel über Platin nach Rhodium abnimmt. Er begründet diese Beobachtung mit einem elektronischen Effekt. Falls die Ausbildung einer Metall-Wasserstoffbindung zur Aufteilung der Elektronen auf das H-Atom und das nicht gefüllte d-Band der Oberflächen-Metallatome führt, wird diese Auffüllung der d- Orbitale die chemisorptiven Eigenschaften der Metalle denen der d^{10}-Nachbarn in der 1B-Gruppe annähern. Für Nickel, Rhodium und Platin sind die 1B-Nachbarn Kupfer, Silber und Gold, die als schlechte Katalysatoren bei Reaktionen mit Wasserstoff bekannt sind (149). Die Anreicherung der Metalle mit Elektronen konnte nicht durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden, doch ermittelt Kao (138) aus spektroskopischen Daten für Nickel einen Überschuß von o.13 Elektronen pro Metallatom. Auch die von Herrmann (148) in Übereinstimmung mit Bond (70) beobachtete geringe Empfindlichkeit für SMSI von Rhodium auf TiO_2 findet so eine Erklärung: die größere Anzahl nicht ge-

füllter d-Orbitale macht die für die Unterdrückung der H_2-Chemisorption erforderliche Sättigung mit Elektronen schwieriger.

Da nach diesem Modell die die d-Orbitale auffüllenden Elektronen vom Träger zur Verfügung gestellt werden, muß bei einer Verkleinerung des Metallgehalts bei gleichbleibender Trägeroberfläche der SMSI-Zustand leichter erreicht werden, da die Zahl der mit Elektronen aufzufüllenden Metallatome - entsprechend dem geringeren Metallgehalt - bei gleicher Anzahl vom Träger zur Verfügung gestellter freier Elektronen kleiner ist.

Das normale Adsorptionsverhalten des Metalls nach einer Oxidation erklärt sich in diesem Bild durch die Rückgabe des Elektronenüberschusses an den Träger bei der sehr elektrophilen Reoxidationsreaktion.

Auch für die Tatsache, daß einige Reaktionen, bei denen Wasserstoff eine Rolle spielt, nicht durch den SMSI-Zustand behindert werden, z.B. die Methanbildung aus Kohlenmonoxid (123), finden die Verfechter der "elektronischen " Theorie des SMSI-Zustands eine Erklärung: Da nur ein kleiner Teil der Oberflächen-Platinatome als aktive Zentren betrachtet werden können, ist die größere Aktivität der Pt/TiO_2 - Katalysatoren nach Hochtemperaturreduktion möglicherweise die Folge einer erhöhten Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen.

Wegen der Elektronenaffinität der Metalle verschiebt sich das Gleichgewicht

$$e^- + M \rightleftharpoons e_M^-$$

bei steigender Reaktionstemperatur nach rechts, so daß eine Rückreaktion des Elektronentransfers begünstigt wird und so die Wirkung des SMSI-Effekts begrenzt. Auch in jüngster Zeit unterstützen viele Arbeiten (151-154, 136) die Möglichkeit eines Elektronentransfers als Konsequenz der teilweisen Reduktion des TiO_2-Trägers.

Da auch Vannice und Twu (155) als Verfechter der elektronischen Theorie des SMSI-Zustands wegen der kurzen Reduktionszeiten an einer wesentlichen Reduktion der Masse des Titandioxids zweifeln, befürworten sie eine Wechselwirkung zwischen Metall und Träger, die auf die Umgebung der Platin-Titandioxid-Grenzflächen beschränkt ist. Eine solche Erklärung des SMSI-Effekts fanden schon Horsley und andere (156, 157):
c) Während der Hochtemperaturreduktion kriecht das Oxid auf die äußeren Metallflächen, da niedrige Oxide anscheinend besser am Metall haften als solche in der höchsten Wertigkeit und ändert so das Adsorptionsverhalten von H_2 und CO (79, 80, 157).

Behandelt man diese Oberfläche anschließend mit Sauerstoff oder Wasser, kann das auf der Oberfläche verteilte Material rekristallisieren und ermöglicht es dem Metall (nach erneuter Reduktion bei niedriger Temperatur), wieder H_2 oder CO zu adsorbieren (147). Die Vermutung, daß die Reduktion des Trägeroxids bis zum Metall gehen kann, wurde schon von Dautzenberg (42),später auch von Martin et al. (85) geäußert; sie hielten auch eine Legierungsbildung für möglich.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit kommt Spencer (158) zu dem Schluß, daß ein stark gebundenes Suboxid des TiO_2 als etwa eine Atomlage dickes "Floß" die Platinoberfläche bedeckt. Für die Bildung dieser Schicht kommen zwei Mechanismen in Frage:
(i) Die Reduktion des TiO_2 führt zu einer Pt-Ti-Legierung, die an der Oberfläche segregiert und durch an Oberflächen-Titanatome adsorbierten Sauerstoff aus bei normalen Reaktionsbedingungen vorliegenden Wasserspuren oxidiert wird.
(ii)Bildung von TiO_x an der Pt/TiO_2-Grenzfläche und anschließender Transport über die Platinoberfläche.
Diffusionsberechnungen zeigen, daß beide Möglichkeiten bei der Hochtemperaturreduktion ausreichend schnell,

aber bei niedrigen Reduktionstemperaturen zu langsam sind. Eine Reihe experimenteller Ergebnisse lässt die Deutung (ii) wahrscheinlicher erscheinen. Zu diesen Experimenten gehören neben den Untersuchungen einiger katalytischer Reaktionen von Alkanen auch infrarotspektroskopische und Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen, sowie Messungen der H_2-Adsorption (159, 160).

Auf die Art der Verteilung des Oxids auf dem Metall sollten Selektivitätsänderungen, die sich durch eine Bedeckung des Metalls mit einem Oxid des Trägers ergeben, Auskunft geben.

Wenn die Oberflächenbedeckung durch eine mehr oder weniger zusammenhängende Schicht erfolgt, die nur einzelne Gebiete des Metalls unbedeckt lässt, sollten die Selektivitätsunterschiede, anders als die Aktivitätsunterschiede, nur unbedeutend sein. Erfolgt die Bedeckung der Metalloberfläche aber so, daß die unbedeckt bleibenden Gruppen aktiver Zentren kleiner sind als auf dem oxidfreien Metall, sollten die Selektivitätsänderungen bei den Kohlenwasserstoffreaktionen recht ausgeprägt sein und die Selektivität nach der Hochtemperaturreduktion ähnlich aussehen, wie nach der Legierung der Gruppe VIII-Metalle mit den wenig aktiven Metallen der Gruppe IB (160).

Neuere Untersuchungen an Ni/TiO_2-Katalysatoren (161) und Rh/TiO_2 (162, 163) scheinen die Bildung von blockierenden Schichten von Oxiden auf dem Metall in Form von Inseln zu unterstützen. Dabei wurde bei den NO und CO - Adsorptionsuntersuchungen von Pande et al. (163) an Rh/TiO_2 festgestellt, daß die NO-Chemisorption mit steigender Reduktionstemperatur langsamer abfällt als die CO-Adsorption. Die Autoren führen das auf die Adsorption von NO an Defektstellen des den Rhodium-"Flößen" benachbarten Titandioxids zurück.

6.3. SMSI und katalytische Aktivität

Nach den von Tauster (55) im Frühjahr 1981 veröffentlichten Beobachtungen einer ausgeprägten Unterdrückung der Chemisorption von Kohlenmonoxid nach einer Hochtemperaturreduktion (HTR) und einem erneuten Anstieg der adsorbierten Menge nach einer Behandlung in Sauerstoff bei hohen Temperaturen (ca. 800 K), gefolgt von einer Reduktion bei niedrigen Temperaturen (< 500 K) (LTR) an einem Pt/TiO_2-Katalysator, untersuchten wir die Auswirkung dieser Vorbehandlung an verschiedenen Katalysatoren Gruppe VIII-Metall/TiO_2. Die Ausheizgase und Vorbehandlungstemperaturen orientieren sich bei diesen Untersuchungen an den von Tauster et al. vorgegebenen Werten, die in Abb. 26 dargestellt sind.

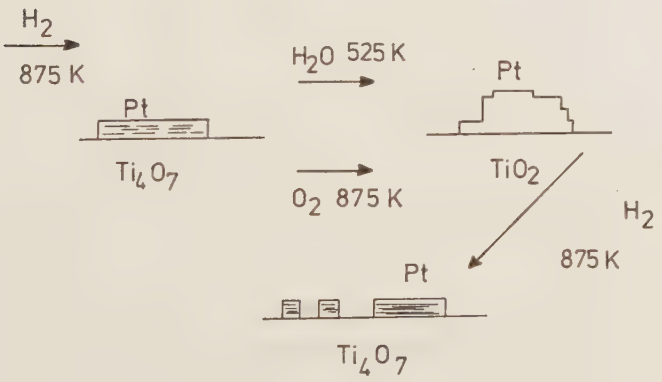


Abb. 26: Änderung des Verhaltens von Pt/TiO_2 bei aufeinander folgenden Reduktions-Oxidations-Zyklen. Es ändern sich sowohl die Dicke der Platinteilchen, als auch die Zusammensetzung des Substrats.

Dabei wurden verschiedene Metalle der Gruppe VIII in unterschiedlichen Konzentrationen (Tabelle 8) auf den Titandioxid-Träger aufgebracht, um Zusammenhänge zwischen der Metallkonzentration und der Stärke des SMSI - Effektes zu erkennen.

An einem Ru(0.3 %)/TiO_2 - Katalysator ist die zyklische Durchführung von Reduktion und Oxidation exemplarisch dargestellt (Abb. 27)

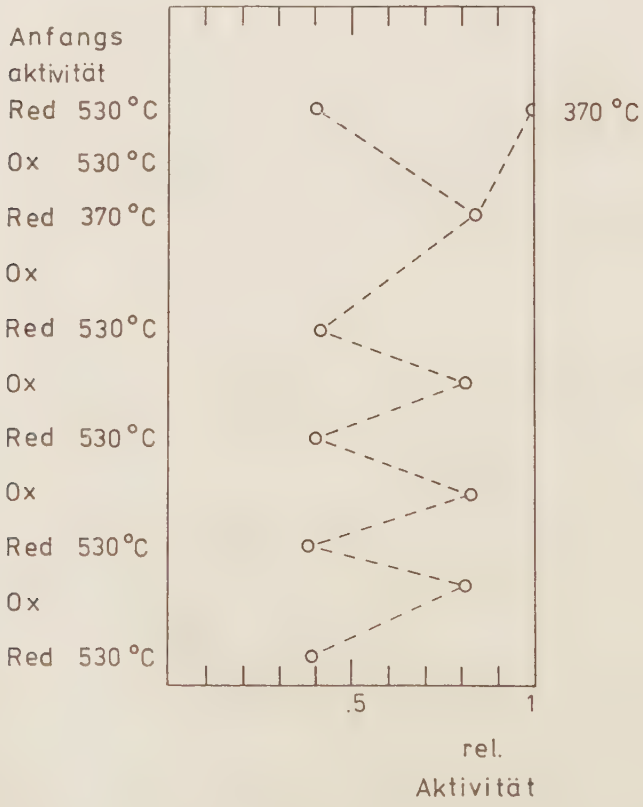


Abb. 27 : Zyklischer Verlauf der Gesamtaktivität eines Ru (0.3 %)/TiO_2-Katalysators.Die Aktivität nach Reduktion bei $T_{Red.}$ = 370 °C wurde gleich 1 gesetzt.

Die Meßtemperatur des Katalysators betrug 530 °C, seine Masse 180 mg und die Kontaktzeit ca. 0.3 sec. Der gut reproduzierbare zyklische Verlauf der Gesamtaktivität zeigt die Auswirkung der SMSI auf die katalytische Wirksamkeit der Edelmetall (Gruppe VIII)/TiO_2-Kontakte.

Eine Vorbehandlung der in Tabelle 8 aufgeführten Katalysatoren mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 510 und 600 °C führte in allen Fällen zu einer ausgeprägten Unterdrückung der Doppelbindungs- und Strukturisomerisierungsaktivität bei Einsatz von Hexen-(1). Die Aktivität des Katalysators wird nach einer Behandlung in Sauerstoff teilweise wiederhergestellt. Eine anschließende Hochtemperaturreduktion führt zu einem erneuten Aktivitätsrückgang, eine darauf folgende O_2-Einwirkung reaktiviert den Katalysator auf das durch die erste O_2-Einwirkung erreichte Aktivitätsniveau. Das Verhältnis der Aktivität im SMSI-Zustand zur Aktivität nach einer Niedertemperatur-Reduktion (370 °C), die Stärke des SMSI-Effektes, ist von der Herstellung, dem Metallgehalt und der Reduktionstemperatur und - dauer abhängig.

An einzelnen Katalysatoren wurden 20 Zyklen H_2-O_2 durchfahren, ohne daß sich die Aktivität nach Sauerstoffbehandlung bzw. HTR änderte. An den in Abb. 27 dargestellten Ergebnissen fällt auf, daß zur Wiederherstellung der nach einem Reduktion/Oxidation -Zyklus erreichten Aktivität die anschließende Niedertemperatur-Reduktion nur einen kleinen Beitrag liefert : Die Aufhebung des SMSI-Zustandes erfolgt nur zu einem geringen Teil während der auf die Sauerstoffeinwirkung folgenden Niedertemperaturreduktion. Diese Ergebnisse unterstützen die Vermutung, daß eine reduzierte Gruppe VIII-Metall-Titan-Oberflächenspezies für die Auswirkungen des SMSI-Zustandes verantwortlich ist.

Ein wichtiges Ergebnis zeigt Abb. 28 : Die ausgefüllten Symbole zeigen Gesamtumsätze, Doppelbindungs- und Skelettisomere, die nach einer auf einen H_2-O_2-Zyklus folgenden

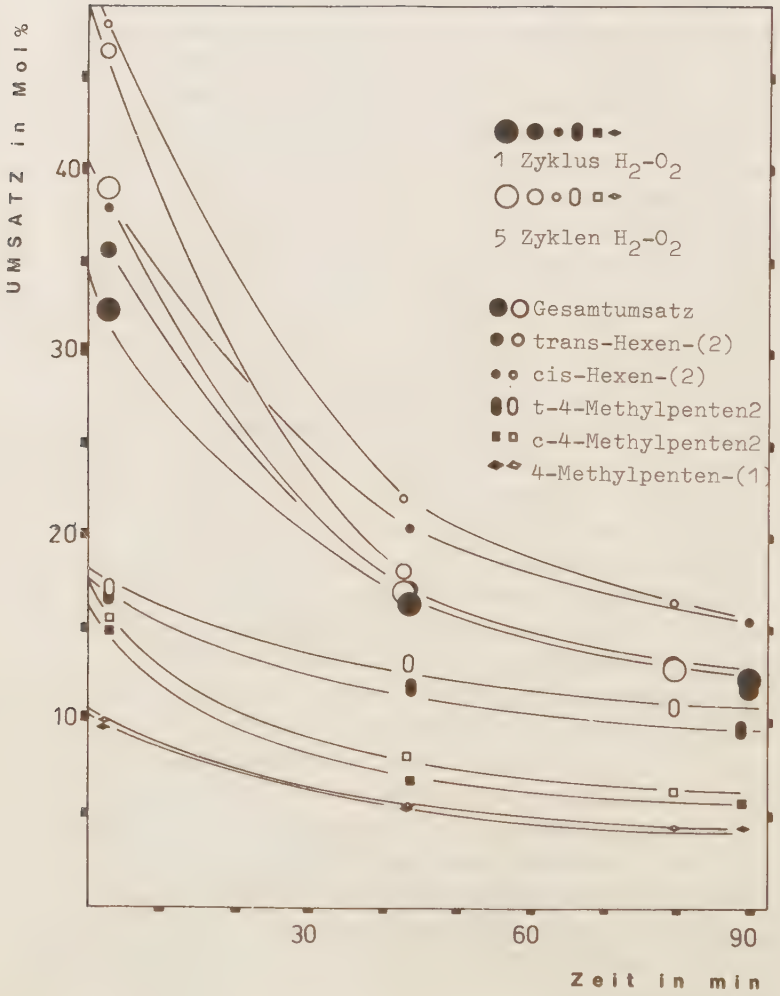


Abb. 28 : Abhängigkeit von Gesamtumsatz, Doppelbindungs- und Skelettisomerisierung von der Betriebsdauer des Kontakts nach 1 und 5 Zyklen H_2-O_2 bei einer Katalysatortemperatur während der Sauerstoffbehandlung von 30 °C.

Niedertemperaturbehandlung erzielt wurden. Bei dieser Versuchsreihe betrug die Behandlungstemperatur während der Ausheizperioden in H_2 und O_2 30 °C. Nach 5 unter denselben Bedingungen durchfahrenen H_2-O_2 (30 °C)-Zyklen zeigt sich eine teilweise Regeneration des Pt (1%)/ TiO_2-Katalysators. Auch nach 18 Zyklen H_2-O_2 (30 °C) wurde nicht das nach einmaligem Ausheizen mit Sauerstoff bei 530 °C erreichte Aktivitätsniveau wiederhergestellt, doch wird der SMSI-Zustand mit wachsender Zyklenzahl auch durch die Einwirkung von Sauerstoff im Bereich der Raumtemperatur immer stärker zerstört.

Die Abbildungen 29 und 30 zeigen die Wirkung der Behandlung mit Helium bei 530 °C (Abb.29) und 600 °C (Abb.30) für verschiedene Ausheizzeiten (2h, Abb.29 bzw. 1 und 4 h, Abb.30). Auch bei hohen Temperaturen wird der SMSI-Zustand durch die Einwirkung von Helium nicht zerstört, die veränderte Oberfläche widersteht dem Hochtemperaturausheizen. Die kleine Erhöhung der Gesamtaktivität nach der Behandlung mit Helium kann durch Desorption der aktive Zentren blockierenden Kohlenwasserstoffe begründet werden. Nach etwa 30 min hat sich dann das durch die Gesamt- Nutzungsdauer des Katalysators bestimmte Aktivitätsniveau eingestellt.

Menon et al. (134) vermutet nach Messungen der Hydrogenolyseaktivität an Pt (2 %) /TiO_2- Katalysatoren stark an das Platin gebundenen Wasserstoff, der auch bei einer Hochtemperaturbehandlung in Helium nicht entfernt wird, als Ursache der verminderten katalytischen Aktivität nach der Hochtemperaturreduktion. Diesen Effekt beobachten auch Nagy et al. (164), die bei Platinmohr das Eindringen von Wasserstoff bei hohen Behandlungstemperaturen (> 400 °C) in unter der Oberfläche liegende Schichten feststellen. Ein Teil dieses stark adsorbierten Wasserstoffs kann durch Reaktion mit Sauerstoff auch bei Raumtemperatur entfernt werden und erklärt so den ausheilenden Effekt mehrerer aufeinander

folgender H_2-O_2-Zyklen bei Raumtemperatur.

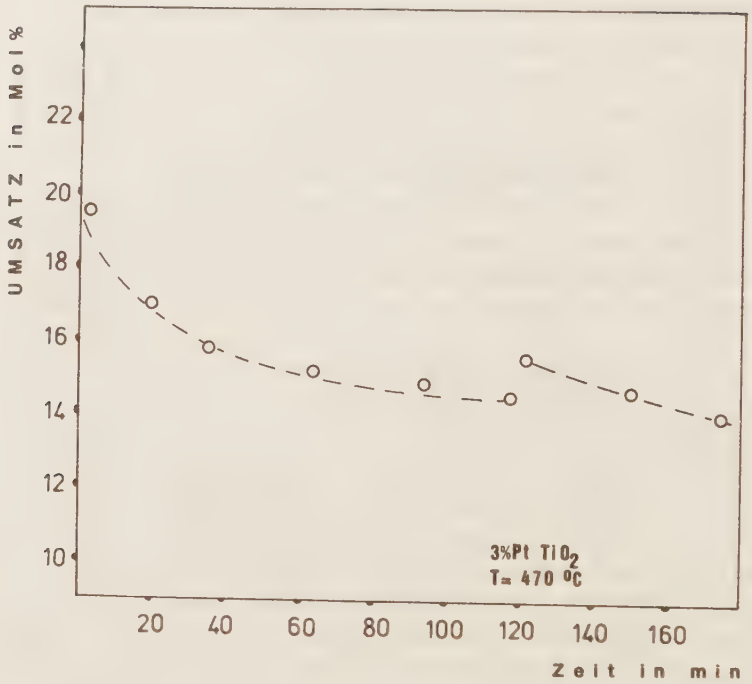


Abb. 29

Aufgetragen gegen die Gesamtzeit des Kohlenwasserstoffstroms über einen 18o mg Pt/TiO_2 - Katalysator ist der Gesamtumsatz in Mol% pro 100 Mol eingesetztes Hexen-(1). Nach 12o min wurde der Hexenstrom abgeschaltet und eine Stunde mit Helium gespült. Anschließend wurde der KW-Strom erneut eingeschaltet und weitere Chromatogramme aufgenommen.

Sollte dieses Modell zutreffen, kann das bei kinetischen Untersuchungen zu irreführenden Ergebnissen führen, be-

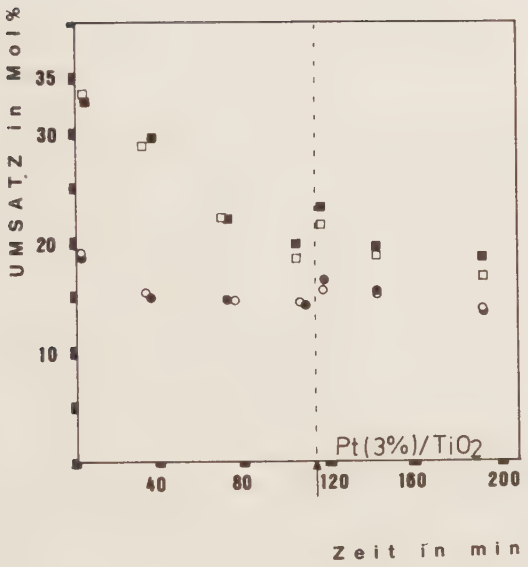


Abb. 30 zeigt, aufgetragen gegen die Gesamtzeit des Kohlenwasserstoffstroms über den Katalysator (m_{Kat} = 180 mg), den Gesamtumsatz in Mol% nach einer Ausheizung in Wasserstoff (1.5 h, 53o °C) und Sauerstoff (1.5 h, 53o °C)

An der markierten Stelle wurde der Kohlenwasserstoff (Hexen) für eine o □ bzw. vier ● ■ Stunden abgesperrt und der Katalysator mit Helium (100 ml/min)gespült, danach wurde wieder Hexen über den Katalysator geleitet

sonders wenn die Katalysatoren nach HTR auf niedrigere Reaktionstemperaturen abgekühlt werden. Ein Vergleich der katalytischen Aktivität bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Abb. 31) am Beispiel eines Os (0.36 %) / TiO_2-Katalysators zeigt, daß der Einfluß auf die Deaktivierung der Doppelbindungsisomerisierungs-Aktivität klein ist.

Über den Einfluß des Ausheizgases auf die katalytische Aktivität von γ-Al_2O_3-Katalysatoren berichtet Hollenberg (48). Er findet eine Verminderung der Aktivität nach Ausheizen in O_2, während eine H_2-Behandlung - jeweils verglichen mit dem Ausheizen in einem Inertgas (Helium)- die katalytische Aktivität erhöht. Über eine Erhöhung des Umsatzes nach H_2-Behandlung (n-Hexan an Zeolithen) berichten auch Chen und Garwood (165), in beiden Fällen kann der Einfluß von Fremdbestandteilen nicht ausgeschlossen werden (166).

Bei den Katalysatoren vom Typ Gruppe VIII-Metall-TiO_2 fanden wir nur einen geringen Einfluß des Ausheizgases auf die katalytische Aktivität bei Ausheiztemperaturen bis 370 °C, bei Temperaturen >530 °C äußerten sich Effekte des SMSI-Zustands bei allen untersuchten Katalysatoren durch reduzierte Doppelbindungs- und Strukturisomerisierung nach H_2-Behandlung.

Die bei Wasserstoffbehandlung bis ca. 370 °C beobachtete leichte Aktivitätserhöhung im Vergleich zu Messungen nach Ausheizen in Helium kann durch die Ausbildung von Elektronenmangelzentren während der Wasserstoffbehandlung erklärt werden. Die bei γ-Al_2O_3 und SiO_2 beobachtete Verringerung der Aktivität nach O_2- Behandlung erklärt Hollenberg (48) mit einer Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe durch adsorbierten Sauerstoff- das entstehende Wasser ist ein starkes Katalysatorgift.
Bei den untersuchten Gruppe VIII-Metall/TiO_2-Katalysatoren konnte ein solcher Effekt wegen der geringen Oberfläche ($\leq$ 10 m^2/g) nicht beobachtet werden.

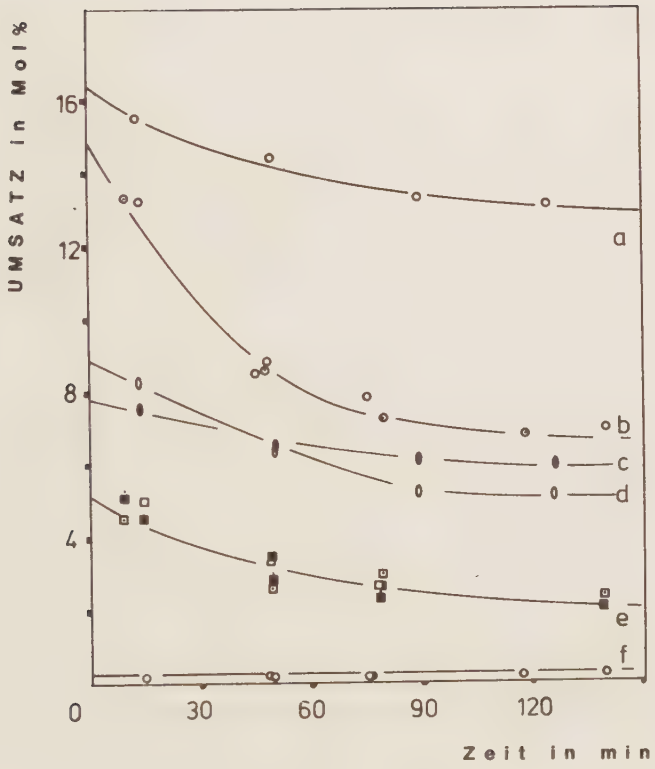


Abbildung 31 zeigt die Abhängigkeit von Gesamtumsatz, Doppelbindungs- und Skelettisomerisierung von der Betriebsdauer des Kontaktes. Die Ausheiztemperaturen des Os(0.36%)/TiO_2 der Masse 180 mg betrugen 530 °C

a Gesamtumsatz bei T = 408 °C
b Gesamtumsatz bei T = 369 °C
c Bildung von cis-Hexen-(2); T=408 °C
d Bildung von trans-Hexen-(2); T=408 °C
e Bildung von cis/trans-Hexen-(2) bei T = 369 °C (= cis; = trans)
f 2 und 3-Methylpenten bei T = 408 °C

6.4. Auswirkungen der Reduktionstemperatur und -dauer

Die Abhängigkeit des SMSI-Zustands von der Temperatur und Dauer der Reduktion zeigt Abb.32 am Beispiel des Gesamtumsatzes eines Pt (1 %) / TiO_2 - Katalysators. Die hier aufgeführten Meßpunkte wurden bei den Ausheiztemperaturen 530 °C (Kreise) und 600 °C (ausgefüllte Kreise) gemessen, die Summe der Reaktionsprodukte wurde in beiden Fällen auf den bei 370 °C (LTR) erzielten Wert normiert. Höhere Ausheiztemperaturen führen zu einer wachsenden Unterdrückung der Doppelbindungs- und Strukturisomerisierung. Die Reduktion des TiO_2 ist bei höheren Temperaturen stärker und vollzieht sich insbesondere in der ersten Stunde der H_2-Behandlung. Dem anfänglich steilen Abfall der katalytischen Aktivität folgt ein allmählicher Abfall, bis nach 10 h ein Zustand erreicht ist, bei dem eine längere H_2-Behandlung die katalytische Aktivität nicht mehr vermindert. Das einem steilen Abfall folgende sanfte Abklingen zeigt, daß die Wanderung von Platin zu einem reduzierten TiO_2-Zentrum die Ausbildung des SMSI-Zustandes kinetisch kontrollieren kann wie von Tauster (55-57) angenommen.

Nach Chung et al. (167) diffundieren bei hohen Reduktionstemperaturen kleine Mengen reduzierten Titanoxids auf das Metall. Die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche werden dann durch die Dispersion des Oxids auf der Metalloberfläche verändert. Den bei hohen Temperaturen häufig beobachteten Sintereffekten wirkt das bei der Reduktion mit Wasserstoff gebildete Titanoxid Ti_4O_7 mit hoher Oberflächenenergie entgegen, das es dem Metall ermöglicht, seine Dispersion unter Reaktionsbedingungen beizubehalten. Eine auf die Reduktion folgende Oxidation liefert dann wieder Metall und TiO_2. Auch die Redispersion, und damit die Wiederherstellung der Anfangsaktivität oder zumindest eine Aktivitätserhöhung, kann schon während der Sauerstoffbehandlung er-

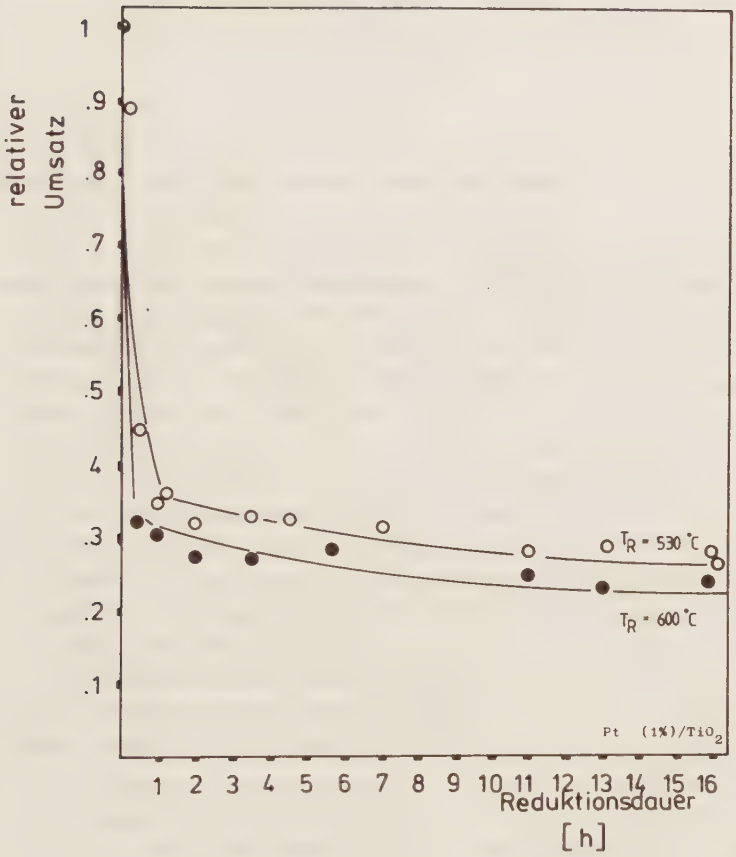


Abbildung 32 : Den Einfluß der Reduktionsdauer auf die katalytische Gesamtaktivität zeigt Abb. 32 bei zwei verschiedenen Reduktionstemperaturen. Die Aktivität ist in relativen Einheiten angegeben, der Wert 1 entspricht einem bei 270 °C ausgeheizten Katalysator.

folgen, da eine spätere Niedertemperaturreduktion nur zu einer geringfügigen Aktivitätserhöhung führte.

6.5. Auswirkungen des SMSI-Zustands auf die Selektivität

Die an reinen TiO_2-Katalysatoren mit Massen zwischen 18o und 9oo mg durchgeführten Messungen ergaben bei Reaktionstemperaturen bis 550 °C keine Skelettisomerisierungsprodukte, die Summe der Doppelbindungsisomere im Produktstrom war kleiner als 0.5%. Es konnte keine Abhängigkeit vom Ausheizgas und der Temperatur des Ausheizgases festgestellt werden.

Eine Analyse dieser kleinen Produktmenge zeigte ein Verhältnis der Doppelbindungsisomere cis-Hexen-(2) zu trans-Hexen-(2) von etwa 1 und liegt damit in dem Bereich, der für saure Reaktionen angegeben ist. Das Verhältnis der cis / trans- Produkte kann über den Isomerisierungsmechanismus Auskunft geben (168,169). Bei einem Verhältnis von etwa 1 wird ein Carbeniumionenmechanismus vermutet, bei der Bildung von Carbokationen ist ein wesentlich größeres cis / trans - Verhältnis zu erwarten. Chang (168) extrapoliert bei seiner Betrachtung die Umsätze zu cis-Hexen-(2) und trans-Hexen-(2) auf den Wert 0, stellt aber fest, daß Umsätze im Bereich weniger Prozente nur eine kleine Abweichung verursachen.

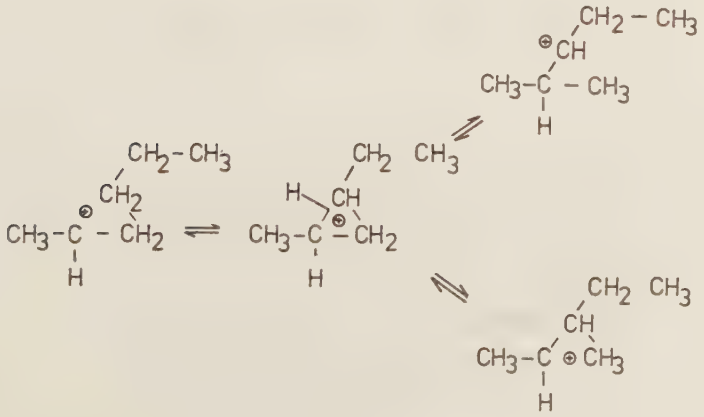
Rodenas et al. (170) schließen bei ihren Untersuchungen an Mischkatalysatoren TiO_2/Al_2O_3 aus dem cis/trans-Verhältnis auf einen Carbeniumionenmechanismus, zu dem bei hohen TiO_2-Konzentrationen ein Carbokationen-Mechanismus kommt. Als das zur Protonenabstraktion erforderliche Basezentrum (170) vermuten die Autoren ein Sauerstoffion als Nachbarn eines Ti^{3+} - Ions, das sich beim Ausheizen gebildet hat.

Die von uns gemessenen cis / trans - Verhältnisse

beim reinen TiO_2 und bei allen Gruppe VIII-Metall / TiO_2-Katalysatoren im Zustand normaler Aktivität und im SMSI-Zustand lassen einen Carbeniumionenmechanismus als Doppelbindungsisomerisierungsmechanismus als wahrscheinlich erscheinen. Interessant ist, daß sich das cis / trans- Verhältnis beim Übergang vom Zustand normaler Aktivität zum SMSI-Zustand nicht ändert.

Auch die Desaktivierung der Strukturisomerisierung -beispielhaft dargestellt an den Umsätzen eines Ru (0.3%)/ TiO_2-Katalysators- zeigt, daß die Bildungsmechanismen und die Verteilung der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche vor und nach der Zerstörung des SMSI-Zustands durch Sauerstoffeinwirkung ähnlich sind (Abb. 33).

Als Mechanismus für die Cyclisierung schlagen Baumgarten et al. (171) anhand von an γ-Al_2O_3 (Merck) erzielten Ergebnissen einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem die Doppelbindung durch ein Lewiszentrum positiviert wird und das C-Atom in 5-Stellung gleichzeitig elektrophil angegriffen wird. Ein basisches Anion O^{2-} abstrahiert dabei dem C-Atom ein Proton. Für die Strukturisomerisierung finden Baumgarten et al. (171), daß ein Cyclopentyl-Mechanismus als Erklärung aller zur Strukturisomerisierung führenden Reaktionen ausreicht.



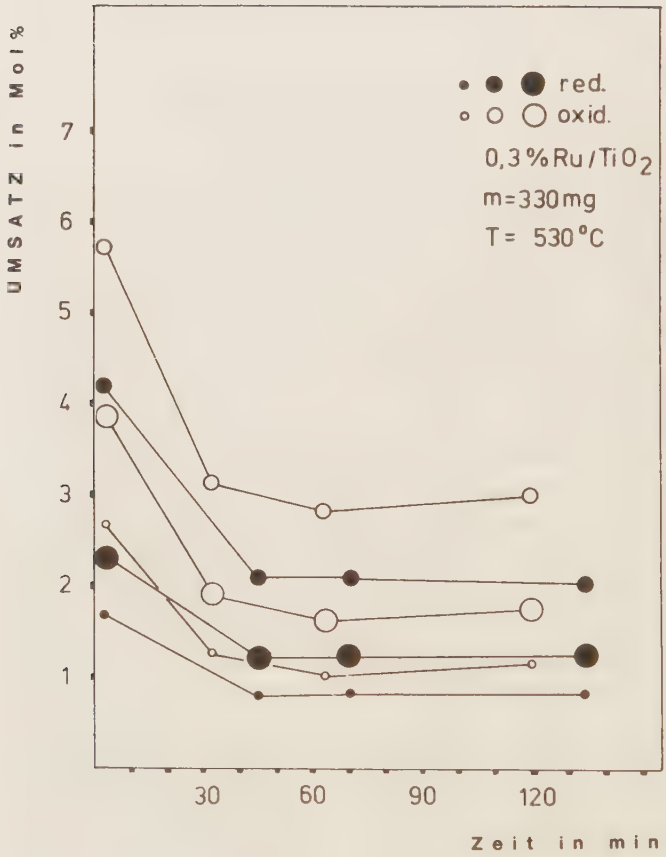


Abbildung 33 zeigt die Bildung von Strukturisomeren auf einem Ru (0.3 %) / TiO_2 - Katalysator als Funktion der Betriebsdauer des Kontakts.

● ○ trans-4-Methylpenten-(2)
● ○ cis-4-Methylpenten-(2)
4-Methylpenten-(1) und
• ° 3-Methylpenten-(1)

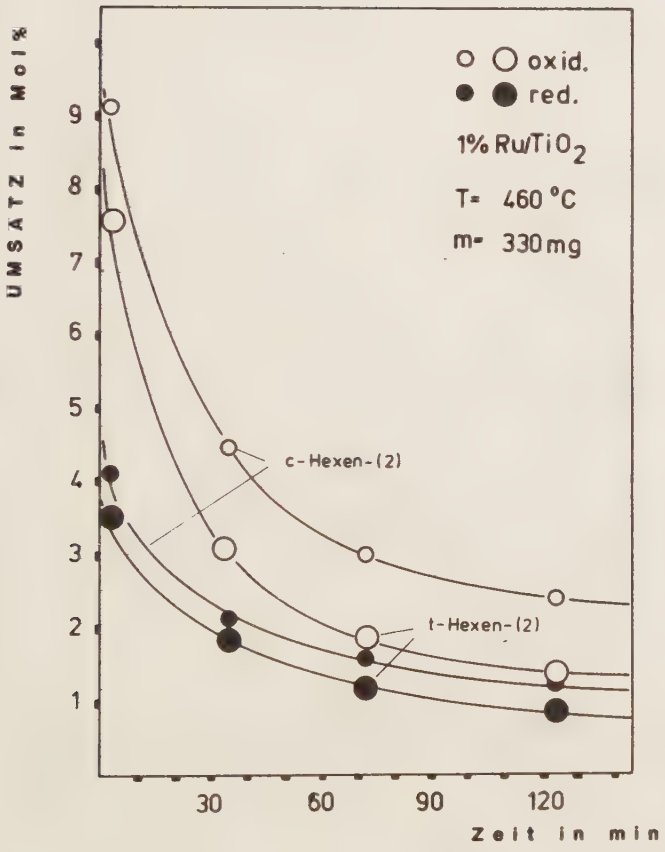


Abbildung 34 zeigt die Deaktivierung der Doppelbindungsisomerisierung von Hexen-(1) zu cis-Hexen-(2) und trans-Hexen-(2) nach Oxidation bei 530 °C (○ ◯) und Reduktion bei 530 °C (● ⬤) an einem Ru (1%) / TiO_2 - Katalysator der Masse 330 mg. Die Reaktion erfolgte bei T = 460 °C.

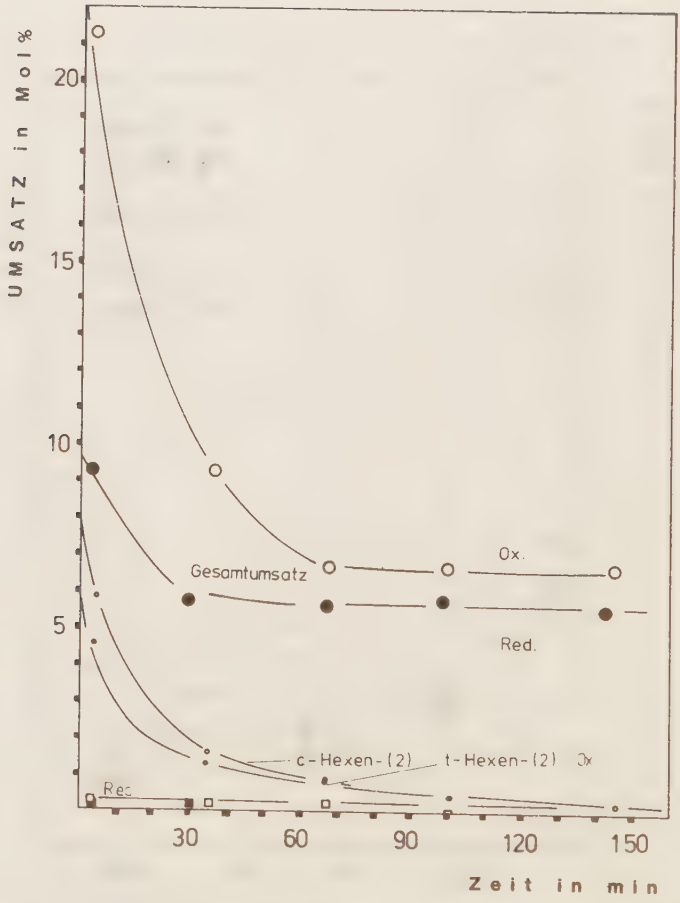


Abb. 35 zeigt die Abhängigkeit von Doppelbindungsisomerisierung und Gesamtaktivität von der Nutzungsdauer bei einem Ru (0,3%) / TiO_2 - Katalysator (m = 180 mg, Hexenstrom 40 ml/min, $T_{Reak.}$ = 530°C) Die Oxidations- und Reduktionstemperatur betrug 530 °C.

Tabelle 15

	Vorbehandlung								
	H_2	H_2	H_2	O_2	O_2	O_2	H_2/O_2	H_2/O_2	H_2/O_2
	Betriebsdauer (in sec)								
	120 s	1320 s	2400 s	120 s	1320 s	2400 s	120s	1320 s	2400 s
4- u. 3-Methylpenten	0.02	0.05	0.023	0.8	0.29	0.078	0.025	0.172	0.295
cis- 4-Methylpenten-(2) und 2,3-Dimethylbuten-(1)	0.641	0.146	0.050	1.98	1.163	0.711	0.324	0.162	0.07
trans-4-Methylpenten-(2) und Cyclopenten	0.70	0.16	0.05	1.9	1.23	0.34	0.368	0.13	0.147
cis-Hexen-(3) und trans-Hexen-(3)	0.298	0.105	0.054	1.09	0.98	0.43	0.265	0.107	0.126
trans-Hexen-(2)	0.242	0.094	0.05	1.76	1.49	1.05	0.136	0.063	0.048
cis-Hexen-(2)	0.387	0.377	0.30	1.21	0.88	0.36	0.31	0.42	0.833
Methylcyclopentan	0.159	0.043	0.015	0.28	0.092	0.04	0.568	0.467	0.375

Produktverteilung eines Pt(3%) TiO_2-Katalysators (m = 235 mg)
Die Ausheiztemperaturen in H_2 und O_2 betrugen 530 °C, die Reaktionstemperatur betrug 360 °C, die Verweilzeit 0.9 s/g.
Aufgetragen sind die aus 100 Mol Hexen-(1) gebildeten Mole des jeweiligen Produkts

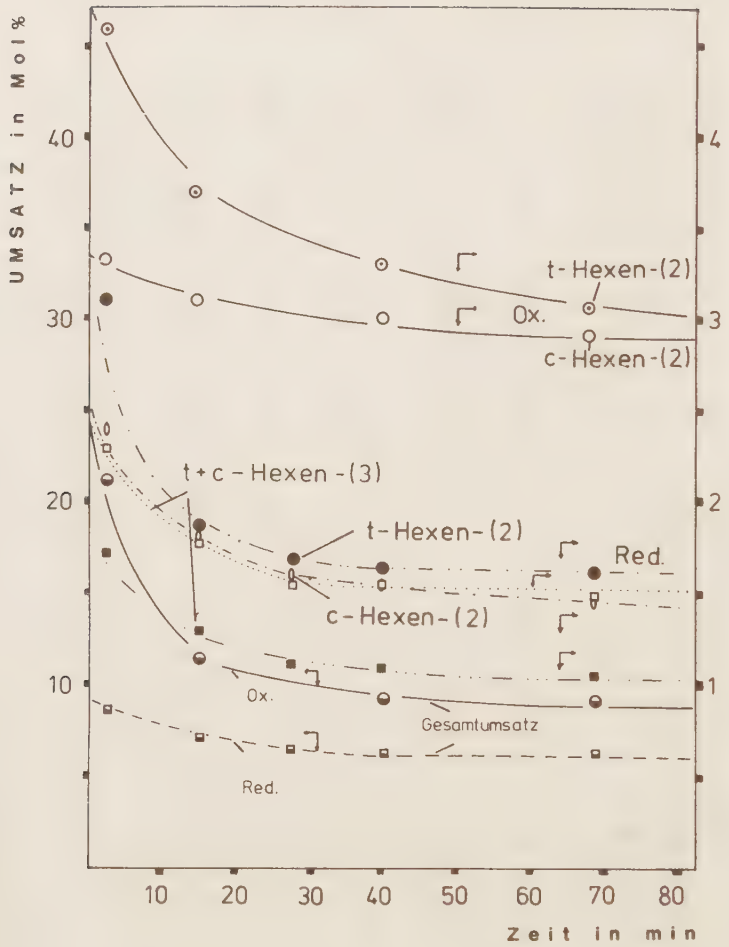


Abb. 36 zeigt den Gesamtumsatz und die Doppelbindungsisomerisierung eines Pt (1 %) / TiO_2 - Katalysators der Masse 715 mg bei einer Kohlenwasserstoff-Strömungsgeschwindigkeit von 200 ml/min nach Hochtemperaturreduktion (ca. 805 k) bzw. -oxidation (805 K) bei verschiedenen Nutzungsdauern

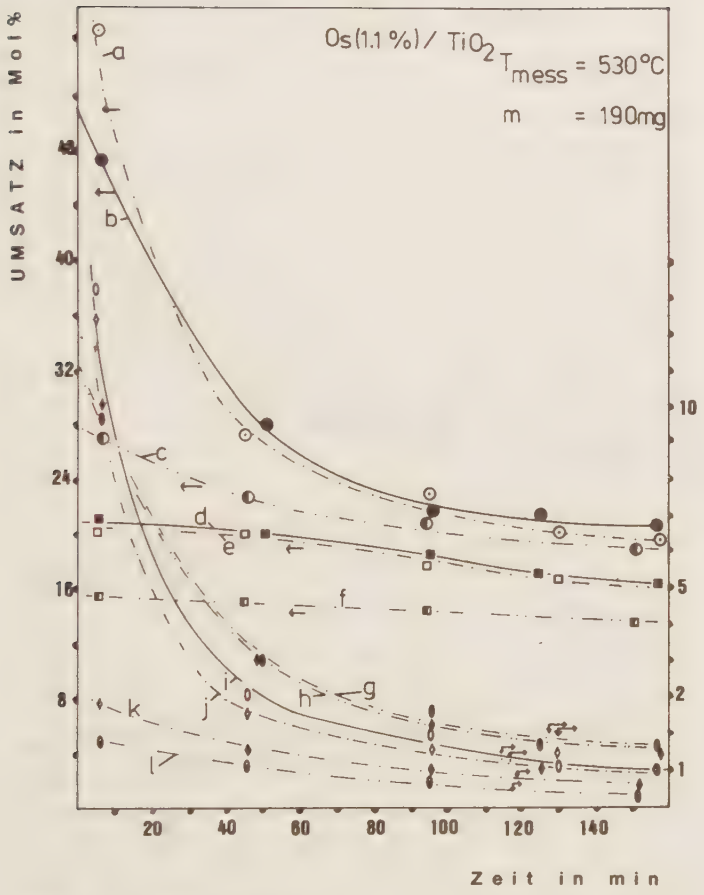


Abb. 37 :Deaktivierung
$Os(1.1\%)/TiO_2$

	Gesamt-	Crack-	cis-H.en-2	tr.-H.en-2
H_2 370 °C	a	e	i	j
O_2 530 °C	b	d	g	h
H_2 530 °C	c	f	k	l

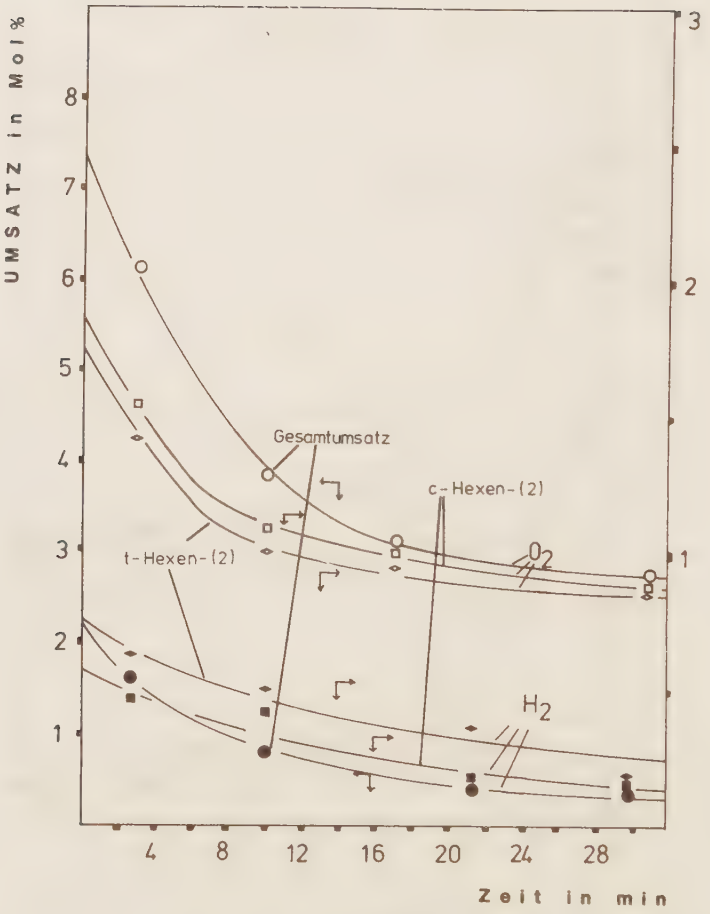


Abb. 38 zeigt die Abhängigkeit des Gesamtumsatzes und der Doppelbindungsisomerisierung zu cis- und trans-Hexen-(2) bei einem Pt(3%)/TiO_2-Katalysator (m=229 mg) von der Katalysatornutzungsdauer. Die Meßtemperatur betrug 370 °C, die Ausheiztemperatur bei H_2 und O_2 betrug jeweils 530 °C.

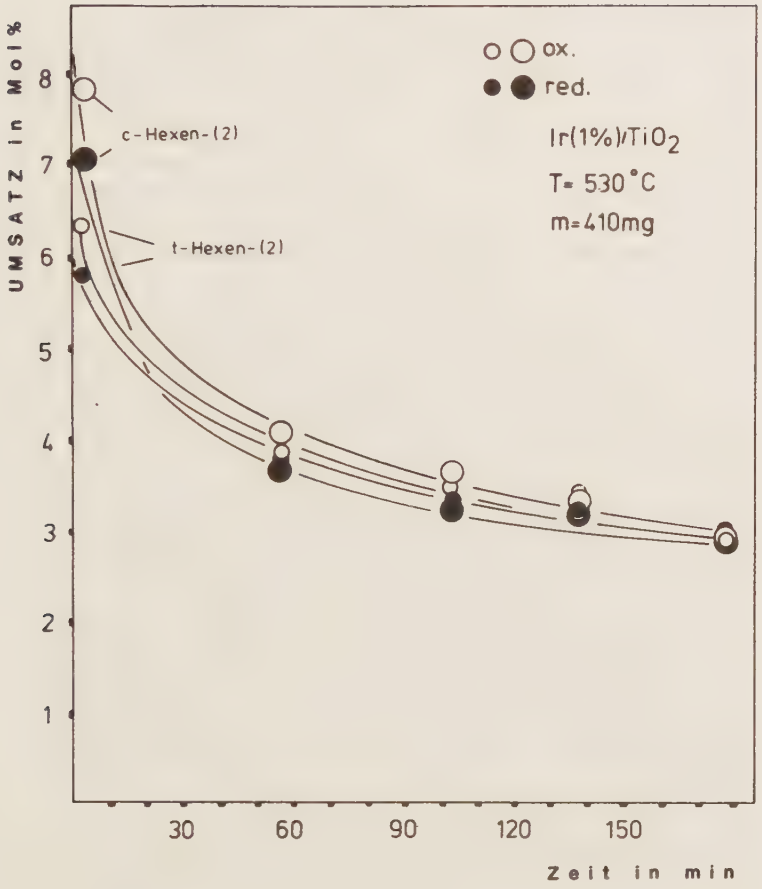


Abbildung 39 : Doppelbindungsisomere als Produkt einer Ir (1 %) / TiO_2 - Katalyse aufgetragen gegen die Betriebsdauer des Katalysators

Tabelle 15 und Abbildung 38 zeigen Ergebnisse, die an Katalysatoren $Pt(3\%)/TiO_2$ erzielt wurden. An diesen chlorfreien, mit Hilfe des Komplexes $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ hergestellten Katalysatoren konnte Methylcyclopentan im Produktstrom nachgewiesen werden. In den drei rechten Spalten der Abbildung 15 ist das Verhältnis der Umsätze zu den jeweiligen Produkten SMSI-Zustand zu LTR-Zustand angegeben. Für die Methylcyclopentanbildung sind Unterschiede im Deaktivierungsverhalten zwischen der oxidierten und der SMSI-Variante nicht ausgeprägt. Eine vollständige Unterdrückung der McP-Bildung konnte in keiner Versuchsreihe festgestellt werden. Da das oben erwähnte Modell ("Nachbargruppeneffekt"(171)) zwei Zentren zur Cyclisierung erfordert, ist eine Änderung der Struktur der Katalysatoroberfläche, die ausgeprägte Selektivitätsunterschiede hervorrufen würde, weniger wahrscheinlich als eine Verringerung der Zentrenzahl. Die schnelle Deaktivierung der Bildung von trans-Hexen-(2) im SMSI-Zustand beeinflußt nicht nur das cis/trans-Verhältnis, sondern findet ihren Niederschlag auch in den drei rechten Spalten, die mit dem Verhältnis LTR/HTR-Zustand die Stärke des SMSI-Effekts nach verschiedenen Nutzungsdauern beschreiben. In den Abschnitten 5.2. und 5.4.4. wurde schon darauf hingewiesen, daß bei den schwer zu trennenden Doppelbindungs- und Skelettisomeren Konzentrationen im Produktstrom im Bereich einiger 100 ppm nur fehlerhaft bestimmt werden können. Ein gleich vorbehandelter Katalysator zeigte nach einer Erhöhung der Doppelbindungsisomerisierungsaktivität durch Temperaturerhöhung und Verlängerung der Verweilzeit in der Katalysatorschüttung von 0.9 auf ca. 1.05 $^s/_g$ die in Abb. 38 dargestellten Umsätze: hier sind ausgeprägte Unterschiede in Selektivität und Deaktivierungsverhalten nicht festzustellen. Unabhängig von der Gesamtaktivität-zumindest im Bereich kleiner

Umsätze - erreichen beide Katalysatoren im SMSI-Zustand etwa 30 % ihrer normalen Aktivität.

6.6. Kinetik der Bildung des SMSI-Zustandes

Spencer (162) berechnet in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit Diffusionsraten des Pt/Ti-Systems nach Hoch- und Niedertemperaturreduktion. Er geht von einer Ausbildung des Gleichgewichtszustandes über eine feste Lösung Pt/Ti aus; die Gleichgewichtseigenschaften sind natürlich unabhängig von dem Mechanismus durch den sie gebildet werden.

Die zur Lösung von Titan in benachbarte Platinkristallite erforderliche Reduktionsrate des TiO_2-Körpers ist unter LTR-Bedingungen wesentlich kleiner als nach HTR, doch zeigen ESR-Untersuchungen (172,173), daß auch unter LTR-Bedingungen reduziert wird. Wahrscheinlich sind die Diffusionsraten nach LTR und HTR verschieden (162).

Die Diffusionskoeffizienten von Titan in Platin sind anscheinend noch nicht bestimmt. Setzt man Werte von etwa 10^{-34} m^2/s bei 500 K und 10^{-24} m^2/s bei 800 K nach Daten von Pd in Pt (174) an, führt das mit der Diffusionsgleichung

$$\bar{L} = \sqrt{2\,Dt}$$

nach t = 24 h zu Diffusionslängen von etwa 10^{-5} nm bei 500 K und etwa 1nm bei 800 K.

Besonders bei den verschiedentlich (55, 80) geforderten dünnen Kristalliten kann in der HTR-Phase

die Diffusion vom Träger auf das Platin einen signifikanten Beitrag liefern, auch wenn die obige Abschätzung um einige Größenordungen falsch ist.

Experimentelle Untersuchungen ob die Umwandlung des TiO_2 in TiO_x/Pt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, liegen nicht vor. Geschwindigkeitsbegrenzend kann auch die Bildung der Anionen-Leerstellen oder der Transport des TiO_x vom TiO_2 zum Platin sein.

Einen entscheidenden Beitrag bei der Diffusion adsorbierten TiO_x auf die Oberfläche der Platin-Kristallite kann die Beweglichkeit der Platin-Oberfläche liefern.

In den 40er Jahren schlägt Hüttig (175, 176) vor, daß die Aktivierung der Oberflächenbeweglichkeit bei der Auflockerungstemperatur beginnt, die für Metalle etwa 0.29 % der absoluten Schmelztemperatur beträgt.

Neuere Untersuchungen (177) zeigen, daß die volle Oberflächenmobilität von Ni-Atomen einer Ni (1 0 0) - Fläche zwischen 500 und 600 K erreicht wird, d.i. bei T / T_m = 0.29 bis 0.36.

Für Platin (T_m=2042 K) wird man dann eine signifikante Beweglichkeit der Oberfläche bei etwa 700 K erwarten, bei HTR behandelten Katalysatoren kann dann also eine schnelle Diffusion der TiO_x über die Platin-Oberfläche erfolgen, nicht aber bei Temperaturen, bei denen die Niedertemperaturreduktion erfolgt (500-600 K).

Ruthenium zeigt bei einer Metallkonzentration von 1% in TiO_2 im SMSI-Zustand eine katalytische Aktivität, die etwa 46% der normalen Aktivität beträgt (Abb. 34). Der Schmelzpunkt von Ru liegt bei 2722 K. Das niedriger schmelzende Platin zeigt mit einer Aktivität im SMSI-Zustand von etwa 3o % (Abbn 36,38) eine ausgeprägte Unterdrückung der katalytischen Aktivität. Osmium, das am schwersten zu schmelzende Gruppe VIII-Metall, zeigt im SMSI-Zustand eine Aktivität, die 54 % der LTR-Aktivität beträgt (Abb. 37)

Nach dem oben gesagten erwartet man für Iridium (T_m = 2727 K) Restaktivitäten im SMSI-Zustand, die ähnlich den Werten für Ru weniger als 50 % der Ausgangsaktivitäten betragen. Tatsächlich aber weisen die gemessenen Ir/TiO_2 - Katalysatoren eine SMSI-Aktivität von etwa 80 % der LTR-Aktivität auf.

Die Ursache für diesen kleinen SMSI-Effekt liegt im in 4.4.2. beschriebenen Herstellungsverfahren, das eine mit den anderen Gruppe VIII-Metall $/TiO_2$ -Katalysatoren vergleichbare Dispersion des Iridiums verhindert.

Palladium - Katalysatoren, die einen SMSI-Effekt zeigten (Abb. 18), konnten nicht zur Beurteilung der SMSI-Effekte herangezogen werden, da die geringe Gesamtaktivität der Katalysatoren zum Erzielen der von uns gewünschten Umsätze hohe Reaktionstemperaturen und große Verweilzeiten erforderlich machte, so daß die Produkte nahe am thermodynamischen Gleichgewicht lagen und zu weiteren Untersuchungen nicht verwendet wurden.

6.7. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß das Ausmaß der SMSI-Effekte von der Reduktion des Trägers abhängt. Obwohl der Ursprung von SMSI klar zu sein scheint, gibt es für die Mechanismen, die zur Unterdrückung der Chemisorption und zur Verminderung der katalytischen Aktivität führen, unterschiedliche Modelle.

Gegen eine Einkapselung oder Vergiftung durch Verunreinigungen, die über den Träger wandern und sich auf dem Metall absetzen, sprach sich schon Tauster (55-57) aus. Tatsächlich darf man nach unseren Messungen annehmen, daß eine Entfernung solcher Verunreinigungen, die zur Vergiftung der Katalysatoren führen, nicht durch Sauerstoffeinwirkung bei Zimmertemperatur erfolgen kann. Der SMSI-Zustand wird aber durch Einwirkung von Sauerstoff im Bereich der Raumtemperatur zumindest teilweise zerstört.

Gegen die Bildung intermetallischer Verbindungen (Pt_3Ti, Ir_3Ti), die von Tauster vorgeschlagen werden, spricht, selbst wenn man einen katalytischen Einfluß des Platins in Erwägung zieht, daß die Reduktion des Titandioxids erst bei Temperaturen über 2000 K stattfindet.

Es erscheint auch unwahrscheinlich, daß diese relativ stabilen Legierungen, falls sie gebildet würden, durch Sauerstoffeinwirkung im Bereich der Raumtemperatur zerfallen könnten. Untersuchungen (XPS) von Mériaudeau (179) zeigten außerdem kein metallisches Titan.

Die von Baker et al. (79) beobachtete Umwandlung des TiO_2 in Ti_4O_7 und die Strukturumwandlung der Kristallite in dünne "Flöße" wird von den Autoren wegen der starken Wechselwirkung zwischen den Platinatomen und exponierten Titankationen mit der Bildung des SMSI-Zustandes in Verbindung gebracht. Diese Flöße werden für veränderte katalytische Eigenschaften und

die verminderte Chemisorption verantwortlich gemacht.

Die auch von uns beobachtete unterschiedliche Ausprägung der SMSI-Effekte könnte dann durch Form- und Größenunterschiede der Metallkristallite erklärt werden. Messungen von Yates et al. (178) zeigen allerdings, daß auch solche Flöße H_2 und CO adsorbieren können, was darauf hinweist, daß Platinflöße nicht das Vorliegen des SMSI-Zustandes anzeigen.

Horsley (157) vermutet nach Molekül-Orbital-Berechnungen eine kovalente Bindung zwischen während der Reduktion gebildetem Ti^{3+} und Platin als Ursache der SMSI. Diese Bindung erhält einen teilweise ionischen Charakter durch Ladungstransfer zwischen dem Pt und dem Ti^{3+}. Diese Ti^{3+} - Kationen würden allerdings auch während der Niedertemperaturreduktion gebildet, während der SMSI-Zustand nur nach HTR beobachtet wird.

Unter Berücksichtigung der elektronischen Eigenschaften des TiO_2 vermag folgender Mechanismus die Resultate zu erklären:

TiO_2 ist ein n-Typ Halbleiter. Die Fermi-Niveaus für Platin auf reduziertem und nicht reduziertem Titandioxid zeigt Abbildung 40. Das Fermi-Niveau des bei niedrigen Temperaturen reduzierten Trägers liegt nahe am Fermi-Niveau des Platins: Die Arbeitsfunktionen haben die Werte 5.5 eV für TiO_2 (180) und 5.6 eV für Platin (181). Die durch die Hochtemperaturreduktion erzeugte hohe Konzentration von Oberflächendefekten (182) (Ti^{3+}, Sauerstoff-Leerstellen) läßt die Arbeitsfunktion auf 4.6 eV (180) abnehmen. Das Ferminiveau des reduzierten TiO_2 ist dann höher, als das Ferminiveau des Metalls. Aus der Angleichung der Ferminiveaus an der Kontaktstelle TiO_2/Metall resultiert ein Elektronenfluß vom reduzierten Halbleiter in die Metallkristallite.

Wir stellen eine Beziehung her zwischen den katalytischen Aktivitäten und der d-Band-Struktur des Metalls. Der oben vorgeschlagene Mechanismus würde zu

vollständig gefüllten d-Bändern führen und das Metall in ein nahezu inaktives System verwandeln.

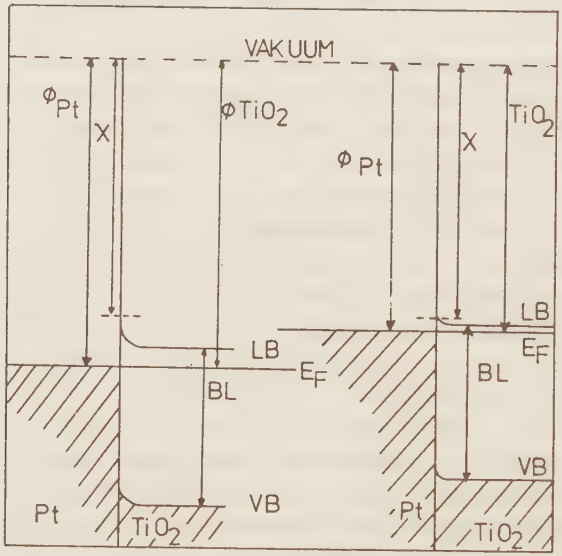


Abb. 40 zeigt das Banddiagramm für die Platin-TiO_2-Grenzschicht im LTR (links) und SMSI-Zustand (rechts)

Φ sind die Arbeitsfunktionen
χ bezeichnet die Elektronenaffinität des TiO_2
E_F sind die Fermi-Niveaus und
B_L die Bandlücke (ca. 3 eV)

Die Bandtheorie erklärt die von uns beobachtete Abhängigkeit des SMSI-Zustandes von der Reduktionstemperatur und der Einwirkung von Sauerstoff: Die Leitfähigkeit des TiO_2 wird durch bei Raumtemperatur adsorbierten Sauerstoff gesenkt, das Fermi-Niveau rückt so in die Nähe des ursprünglichen Wertes und der SMSI-Zustand wird zerstört.

Ein Vergleich der Abbildungen 34 und 35 zeigt, daß für das Ruthenium mit dem niedrigen Metallgehalt die SMSI-Umsätze 42% des LTR-Gesamtumsatzes betragen. Der $Ru(1\%)/TiO_2$ -Katalysator zeigte im SMSI-Zustand etwa 46% der normalen Aktivität (6.6.). Auch bei Osmium auf TiO_2 finden wir ähnliche Zusammenhänge zwischen Metallgehalt und Stärke des SMSI-Effektes: Sie nimmt mit steigendem Oxid/Metall-Verhältnis zu.

Auch diesen Effekt würde die Theorie der Angleichung der Fermi-Niveaus erklären:Bei niedrigen Metallgehalten erreicht die Elektronendichte in den Metallkristalliten schnell ihr Maximum, während bei größeren Metallanteilen die elektronische Sättigung nicht mehr erreicht wird, so daß der SMSI-Effekt vermindert wird.

Das Auftreten der von vielen Autoren gefundenen Flöße steht zum Bandmodell nicht im Widerspruch: durch den Ladungstransfer nach HTR können sich die Eigenschaften des Gruppe VIII-Metalls so ändern, daß eine andere Kristallform bevorzugt wird. Ebenso wie die Änderung der Reaktivität und des Adsorptionsverhaltens muß dann die Änderung der Kristallform als Wirkung der gemeinsamen Ursache Ladungsänderung des Metalls betrachtet werden.

Diese durch HTR geänderte Kristallform kann auch nach Einwirkung von Sauerstoff bei Raumtemperatur erhalten bleiben, während der SMSI-Zustand zerstört wird: so erklärt sich vielleicht, daß die ursprüngliche Aktivität nicht mehr ganz erreicht wird.

II. Apparativer Teil

1. Einleitung

1.1. Peakdetektion in modernen Integratoren

In 4.6. wurde gezeigt, daß auch der Einsatz eines modernen Integrators zu Fehlern bei der qualitativen und quantitativen Analyse führt. Bei der Bestimmung der Gesamtretentionen und vor allem der Flächen nicht aufgelöster Peaks sind Fehler nicht zu vermeiden.

Im allgemeinen erfolgt die Trennung zweier nicht aufgelöster Peaks durch ein zwischen den Peaks (im Minimum) gefälltes Lot, wobei die Gesamtfläche rechts von diesem Lot dem aufsitzenden Peak zugeschlagen wird.

Bei der zweiten Methode ("Peak Skimming") berechnet der Integrator eine Tangente vom Minimum zwischen den Peaks an die Flanke des großen Peaks und ordnet dem aufsitzenden Peak nur die Fläche über dieser Tangente zu. Ist das in Prozenten ausgedrückte Verhältnis der Höhen des großen und des aufsitzenden Peaks kleiner oder gleich einem vorher gewählten Wert, der "Skim Sensitivity", erfolgt die Berechnung der Peakfläche nach der zweiten Methode. Für den kleinen Peak kann ein fest vorgegebener "Tail Factor" definiert werden, der vom Tail des großen Peaks abgezogen wird.

Mikkelsen (183) zeigt in einem Beispiel, daß auch bei optimaler Wahl dieses Faktors die durch die Tangentenmethode bestimmte Peakfläche um 15% zu klein, die mit der Lotmethode gefundene um 137% zu groß bestimmt wird (der aufsitzende Peak hat 0.5% der Höhe des großen Peaks, die Auflösung SR beträgt SR = 9 mit $SR=t_2-t_1/W$, $t_{1,2}$ sind die Retentionen der Peaks und W ist die Halbwertsbreite des großen Peaks).

Ein graphischer Output des Programms (Plotter oder Video) erlaubt die intuitive Abschätzung der auftretenden Fehler.

Da nach Leibnitz (184) die Halbwertsbreiten chemisch ähnlicher dicht aufeinander folgender Peaks linear mit der Gesamtretentionszeit anwachsen, folgt daraus, daß sich die Peakfläche als Produkt aus Retentionszeit und Höhe darstellen läßt.

Mit Hilfe dieser Näherungsformel und planimetrischen Methoden bei der Auswertung der graphischen Darstellung ist eine Korrektur des nach den oben beschriebenen Methoden erhaltenen Integratorausdrucks dann möglich, wenn auf einen großen Peak normiert werden kann (bei differentiellen Reaktoren z.B. der Peak des Einsatzprodukts) und ein Vergleich mit Eichmessungen erfolgt.

Da bei der Datenaufnahme wenig Einfluß auf den Ablauf von Dateneingabe und Verarbeitung der Daten genommen werden kann, kann diese zeitaufwendige Korrektur vom Integrator trotz großer Speicherkapazität und 16-bit-Prozessoren nicht übernommen werden.

In diesen Geräten liegt der Befehlssatz für die Auswertemethode und alle für die Datenaufnahme erforderlichen Parameter in einem EPROM-Satz vor (Erasable Programmable Read Only Memory). Diese EPROMs können zwar bei den Herstellern der Integratoren gegen den jeweils neuesten Satz ausgetauscht werden, d.h. die Programme unterliegen einer laufenden Verbesserung, doch bleibt man auf die oben beschriebenen Auswertemethoden angewiesen. Ein großer Hersteller hat in den letzten zwei Jahren fünf ROM-Sätze zum Austausch angeboten, die Programmierung muß ständig verbessert werden.

1.2. Interface System

Im Folgenden wird ein Interface-System beschrieben, mit dem dieser Punkt, die eng begrenzte Dialogfähigkeit moderner Integratorsysteme in GC, HPLC u.a., wie auch die oben beschriebene Begrenzung auf im allgemeinen

zwei Methoden zur Peakdetektion, verbessert werden soll.

Dieses System verbindet den Gaschromatographen mit einem Mikro- (Mini, Pesonal, Professional) Computer und ermöglicht durch Hard- und Software eine Anpassung von Datenerfassung und -aufnahme sowie die Flächenbestimmung der einzelnen Peaks und ihre Zuordnung zu bestimmten Substanzen. Außerdem können die Rohdaten gespeichert und anderen Auswerteverfahren unterworfen werden.

Wie später gezeigt wird, kann ein solches System immer dann vorteilhaft eingesetzt werden, wenn eine große Anzahl ähnlicher Chromatogramme aufgenommen und ausgewertet werden soll. Hier bringt die Anpassung der Programmparameter an die Chromatogramme nicht nur eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Auswerteergebnisse, sondern auch eine Verkürzung der Bearbeitungszeit.

1.3. Signalfluß

Das von uns entwickelte Interface-System besteht aus einem Strom-Spannungs-Wandler, der die Signalströme des Detektors in Spannungen verwandelt. Diese werden dann in digitale Signale konvertiert und dem Rechner zugeführt. Der Signalflußplan (Abb. 41) verdeutlicht die Einbindung des A/D-Wandlers zwischen Gaschromatograph und Ausgabeeinheiten.

Eine Kontrollplatine ermöglicht Eingriffe in die Datenaufnahme.

Die Beschreibung der einzelnen Baugruppen des Interface-Systems wird durch die Schaltpläne vervollständigt.

Der elektrisch und mechanisch hochempfindliche Aufbau des Spannungs-Frequenz-Wandlers und der Verstärkerkette wird durch einen Bestückungsplan und eine Bestückungsliste dokumentiert (Abb.44 - 47, Tabelle 16). Das Timing-Diagramm (Abb. 48) verdeutlicht den zeitlichen Ablauf

von Datenaufnahme und Interrupt-Steuerung der Zählerplatine. Das Eingabe/Ausgabe-Bus-Diagramm (Abb. 49), das den zeitlichen Ablauf des Einlesens in den Rechner beschreibt, wurde dem Handbuch des Rechners (185) entnommen. Die Steuerung der Schalter der Verstärkerkette gibt Abb. 52 wieder.

Im Abschnitt "Signalverarbeitung" sind die Grundstrukturen der Datenaufnahme-Software und der Datenverarbeitung beschrieben. Diese Beschreibung wird ergänzt durch ein Flußdiagramm: 1.Näherung (Abb. 54) und ein Flußdiagramm: Datenaufnahme (Abb. 55). Eine genaue Beschreibung der Software folgt in einer späteren Veröffentlichung der Arbeitsgruppe (186).

Anschließend wird die Eignung des Systems als Chromatographie-Integrator diskutiert.

Es konnte ein Interface-System aufgebaut werden, mit dem Meßsignale von 5 µV bis 10 V aus sich langsam und mittelschnell (bis etwa 1000 s^{-1}) ändernden Systemen digitalisiert und mit Hilfe eines Computers dargestellt, ausgewertet und gespeichert werden können.

Alle Meßsysteme, die keine größere Zeitauflösung erforderlich machen (Temperatur-, Leitfähigkeitsmessungen u.v.a.) können mit einem solchen Wandelsystem zur Weiterverarbeitung der Signale mit dem Rechner ausgerüstet werden.

Die Anpassung von Hard- und Software an das jeweilige Meßproblem ist aber recht aufwendig.

Da der finanzielle Aufwand vergleichbar ist mit der Anschaffung eines x(t)-Schreibers, kommt auch ein Einsatz als registrierendes Gerät mit einer universellen Programmierung der Datenaufnahme und -darstellung in Frage.

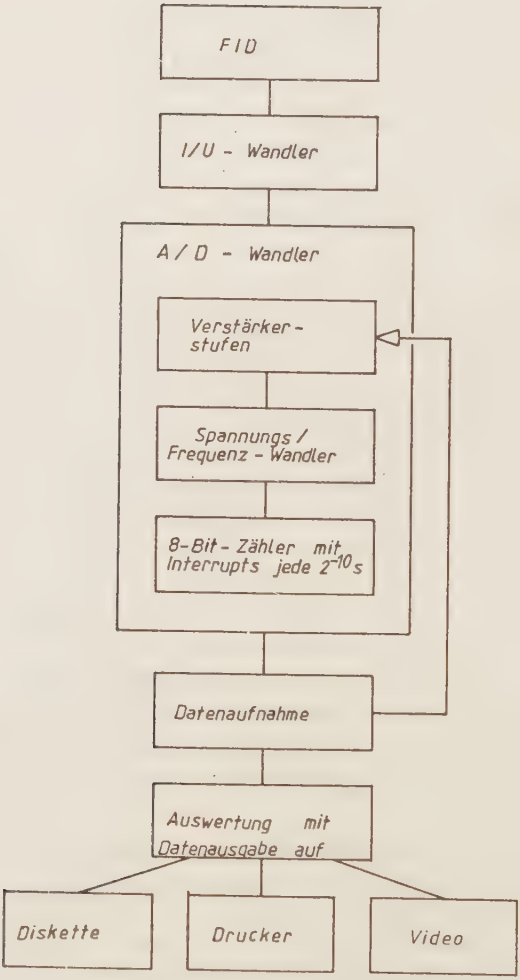


Abb. 41:

SIGNALFLUSSPLAN

2. Qualitative und quantitative Auswertung

2.1. Retentionsindices

Die wichtigste Methode zur Identifikation unbekannter Substanzen in der Gaschromatographie ist das Konzept, das Kováts 1958 mit der Einführung der Retentionsindices vorgestellt hat (187).

Die Indexbestimmung erfolgt nach

$$I = 100 \frac{\log t/t_z}{\log t_{z+1}/t_z} + 100\,z$$

mit

z = Zahl der Kohlenstoffatome des im Chromatogramm benachbarten n-Alkans mit der geringeren Retentionszeit

t = Nettoretentionszeit

t_z = Retentionszeit des Alkans mit der Kohlenstoffzahl n

t_{z+1} = Retentionszeit des folgenden homologen n-Alkans

Zur Indexbestimmung ist also die Bestimmung der Retentionszeit der Probe, zweier benachbarter n-Alkane und der Totzeit nötig. Ist- wie beim Betrieb eines FID-Detektors- die Totzeit einer direkten Messung nicht zugänglich, kann sie nach Haferkamp (188) mit der Gleichung

$$t_d = \frac{t_{dr}(A)\ t_{dr}(C) - t_{dr}(B)^2}{t_{dr}(A) + t_{dr}(c) - 2\,t_{dr}(B)}$$

bestimmt werden. Die t_{dr} sind Gesamtretentionszeiten. Die Differenzen der Kohlenstoffzahlen zwischen den n-Alkanen B-A und C-B müssen gleich sein.

Die Bestimmung der Totzeit erfordert also in jedem

Fall eine weitere Messung.

Ursprünglich war an die Bestimmung der Indices die Hoffnung geknüpft worden, eine unbekannte Substanz einfach durch Vergleich des Retentionsindex mit den Werten aus Standardtabellen zu identifizieren. Tatsächlich sind jedoch die von verschiedenen Personen an verschiedenen Chromatographen und -insbesondere bei von verschiedenen Herstellern bezogenen- verschiedenen stationären Phasen erzielten Retentionsindices gleicher Substanzen so unterschiedlich, daß eine Veröffentlichung von Standard-Indices vieler Substanzen niemals realistisch war. Ein Vergleich der veröffentlichten Literatur zeigt, daß Abweichungen von 10 Einheiten auch bei Retentionsindices <1000 nicht ungewöhnlich sind.

Veröffentlichte Standards existieren bis heute nur für bestimmte Säulen und bestimmte Anwendungsgebiete.

Die von der DFG im Verlag Chemie herausgegebenen "Gaschromatographische Retentionsindices toxikologisch relevanter Verbindungen auf SE-30 oder OV 1" gehen von einer Standardabweichung von 2o Einheiten aus und empfehlen, den Suchrahmen auf 50 Einheiten auszudehnen (189).

Starken Einfluß hat das Alterungsverhalten der Säule. Auf der Seite des Bedienungspersonals sind die Hauptfehlerquellen bei der Bestimmung des Zeitpunktes der Probeneingabe und der Detektion des Peakmaximums zu suchen. Diese Fehler können durch die Fernbedienung des Chromatogrammstarts weitgehend vermieden werden. Injektionsspritze und Gaseinlaß können mit einem Startschalter verbunden werden, doch stellte es sich heraus, daß die Abweichungen der Startzeiten bei verschiedenen Läufen und verschiedenem Bedienungspersonal nur einige zehntel Sekunden betrugen, wenn der Startbefehl mit einem Fußschalter gegeben wurde.

Bei vielen Anwendungen, so auch bei den beschriebenen Analysen der Umsätze eines differentiellen Reaktors, ist die Bestimmung der Kováts-Indices nach einem internen Standard nicht möglich: eine Zugabe von n-Pentan, n-Hexan und Heptan zur Bestimmung der Totzeit kann nicht erfolgen, da sie mögliche Reaktionsprodukte sind.

Es wurden also in regelmäßigen Abständen Eichchromatogramme erstellt, die nicht nur den Standard zur Bestimmung der Retentionsindices lieferten, sondern auch eine ständige Beobachtung des Alterungsverhaltens der Säule erlaubten.

Wichtigste Ursache von Retentionszeit und -indexschwankungen sind die Temperaturänderungen in der Trennsäule.

Da die Trennwirksamkeit mit dem Ansteigen der absoluten Säulentemperatur exponentiell abnimmt (190), ist bei schwer zu trennenden Substanzen eine möglichst niedrige Säulentemperatur anzustreben. Eine Verlängerung der Meßzeit muß dann natürlich in Kauf genommen werden.

Bei Säulentemperaturen im Bereich der Raumtemperatur ist eine Thermostatisierung schwierig. Der im GC-Gerät eingebaute Thermostat regelt die Heizung des Ofens und ist daher nur für Temperaturen geeignet, die deutlich über der Raumtemperatur liegen. Mit einem externen Thermostaten und mit einem für den Ofenraum konstruierten Wärmetauscher konnte zwar eine befriedigende Kühlung der Säule erzielt werden, doch zeigten sich langfristige Temperaturschwankungen.

2.2. Möglichkeiten qualitativer Auswertung

Eine Bibliothek von Eichchromatogrammen bei verschiedenen Säulentemperaturen ermöglicht bei ständiger Kontrolle der Säulentemperatur die Bestimmung von Retentionsindices auf etwa eine Stelle genau.

Ist - wie bei den oben beschriebenen Untersuchungen - die Zahl möglicher Substanzen relativ klein, kann die Erstellung einer Datensammlung möglicher Substanzen erwogen werden.

In einem Chromatogramm können dann von den identifizierten Peaks die zugehörigen Eichpeaks nach einer Normierung auf gleiche Flächen punktweise subtrahiert werden. Die qualitative Bestimmung auf den Flanken aufsitzender Peaks kann so wesentlich verbessert werden.

Diese Normierung ist nur dann mit ausreichender Genauigkeit möglich , wenn eine mathematische Beschreibung der Peakform gelingt. Delley e.a. zeigen (191, 192, 193, 194), daß alle Peaks grundsätzlich Asymmetrien aufweisen, daß aber eine Beschreibung mit einer exponentiell modifizierten Gaußfunktion recht gut an Chromatogrammpeaks angepasst werden kann.

Ein wesentlicher Teil der Peakverbreiterung lässt sich mit einem effektiven Longitudinal - Diffusionskoeffizienten beschreiben. Alle Prozesse, die sich wie ein Rührkessel verhalten, können mit einer Zeitkonstante als exponentieller Abklingvorgang beschrieben werden. Modelle mit einem zweiten, in Reihe geschalteten Rührkessel brachten ähnliche Peakformen wie das einfache Abkling- Diffusions-Modell(195). Da die Liste aller Zeit verbrauchenden oder Asymmetrien erzeugenden Prozesse in der Chromatographie nicht vollständig ist , ist eine mathematische Beschreibung noch nicht möglich.

Die Zeitkonstanten ergeben sich aus den Totvolumina in Injektor und Säule, aber auch aus dem Detektor und der Signalverstärkung und - registrierung. Die beiden letzten Zeitkonstanten können aber durch geeignete Filter und durch eine Real-Time Steuerung der Datenaufnahme vernachlässigbar klein gemacht werden.

Ein Programm zur quantitativen und qualitativen Auswertung mit Hilfe der Fast- Fourier - Transform Methode, die im Vergleich mit gebräuchlichen Auswertemethoden eine Verbesserung bringen soll, wird zur Zeit in dieser Arbeitsgruppe erstellt und 1986 veröffentlicht.

3. Aufbau eines Integrators

3.1. Microcomputer

Der verwendete Microcomputer ist ein TRS Model III in Grundausstattung. Dieser relativ preiswerte Rechner der Mittelklasse kann leicht mit einer Speichererweiterung auf 64 k und einer Floppy-Disc -Controller-Platine versehen werden. Nach dem Aufbau zweier externer Floppy- Laufwerke steht eine große Disketten-Kapazität (ca 360 kByte) zum Speichern und Bearbeiten der Chromatogramme zur Verfügung. Durch die Verfügbarkeit der Interrupt- Leitung ist auch ein Real-time Betrieb ohne weiters möglich. Für diesen Rechner spricht neben der beispiellos gut dokumentierten Hard- und Software das leistungsfähige Betriebssystem und die reiche Auswahl an professioneller Software , u.a. auch Compiler für Maschinensprache und höhere Programmiersprachen.

3.2. Aufbau des FID- Vorverstärkers

Die Nachweisgrenze des Flammen-Ionisationsverstärkers von 3×10^{-12} g/sec entspricht bei einer Empfindlichkeit von 0,0015 A s/ g einem Rauschen von 5×10^{-14} A (Spitze-Spitze).
Bei einer Linearität von 2×10^{7} erhält man Meßströme von 5×10^{-14} A bis 1×10^{-6} A.

Eine Verarbeitung mit einem Analog - Digital-Wandler auf der Grundlage eines Spannungs-Frequenz-Wandlers erfordert also eine Strom-Spannungs-Wandlung mit großem Wandlungsfaktor.

Diese Wandlung geschieht mit einem Operationsverstärker.

Als Operationsverstärker wurde ein Chopper-stabilisierter Operationsverstärker ICL 7650 der Fa. Intersil ausgewählt, der einen sehr niedrigen Temperaturkoeffizienten und eine gute Langzeitstabilität hat.

Der Aufbau (Abb.42) erfolgte auf einer doppelseitigen Platine, um eine gute Trennung der Versorgungs- von den Meßspannungen zu ermöglichen. Alle Versorgungsleitungen wurden auf der Bausteinseite der Platine untergebracht. Die Eingänge wurden mit einem leitenden Ring umgeben, um die sehr niedrigen Eingangsströme abzuschirmen. In einer Entfernung von drei mm vom invertierenden Eingang liegt der gemeinsame Massenpunkt der Platine, zu dem alle Massen getrennt geführt werden, und mit dem auch der Ring um die Eingänge (guard) verbunden ist. Die Abblockkondensatoren an den Spannungsversorgungen sind Tantalkondensatoren, die Filterkondensatoren wegen der besseren Temperaturkoeffizienten Folienkondensatoren. Die Ausgangs-Filter wurden für eine Grenzfrequenz von 65 s^{-1} berechnet, während der Rückkopplungswiderstand als Tiefpass für eine Grenzfrequenz von 7 s^{-1} ausgebildet wurde.

Als weiterer Filter wirk in Verbindung mit der internen Kapazität des Operationsverstärkers (ca. 30 pF) ein 1 MΩ Widerstand unmittelbar am invertierenden Eingang (Pin 4), der hochfrequente Störungen mit f_g = 30000 s^{-1} abschneidet und das Rauschverhalten um ca. 50 % verbessert.

Aus dem Rückkopplungswiderstand von 5 GΩ ergibt sich ein Wandlungsfaktor U/I von 5 V/nA.
Der Isolationswiderstand des 30 pF-Kondensators kann bei einer Betriebstemperatur von 30 °C zu 1.5 x 10^9 MΩ abgeschätzt werden (195) und ist damit klein gegen den parallel liegenden Rückkopplungswiderstand, so daß nur der ohmsche Anteil (5 GΩ) berücksichtigt werden muß. Ein Einsatz von Keramik-Kondensatoren ist wegen der kleinen Isolationswiderstände ($<10^{10}$ Ω) nicht möglich. Es muß beachtet werden, daß der Isolationswiderstand von Folienkondensatoren stark kapazitäts- und temperaturabhängig ist.

Das am Strom-Spannungs-Wandler gemessene Rauschen von weniger als 10 µV (Spitze-Spitze) bei einem Wandlungsfaktor von 5 x 10^9 zeigt die sehr gute Eignung des ICL 7650 als FID-Verstärker.
Die mit der Verminderung der Rauschspannung auf 1/25 (Spitze/Spitze) einhergehende, um 1/625 eingeengte Bandbreite b [$u_{Rausch} \sqrt{b}$] ist dem speziellen Problem einer Datenaufnahme mit Mikrocomputer und A/D-Wandler angemessen. Um den großen Dynamikbereich (ca 10^6) vor allem für kleine Meßspannungen nutzbar zu machen, wurde der Rückkopplungswiderstand 5 GΩ so gewählt, daß Ströme<2 x 10^9 A in den Bereich der Sättigung fallen.

Da Wandlungsfaktor und Übertragungsbandbreite (und damit das Rauschen) beide durch den Widerstand 5 GΩ und den Kondensator 30 pF bestimmt werden, kann bei Änderung von Säule, Einspritzmenge und

Trägergas der Wandlungsfaktor und die Bandbreite dem Meßproblem durch Änderung dieser RC- Kombination leicht angepasst werden.

Der empfindliche Eingang und starke Streufelder erforderten den Einbau der Platine in ein Abschirmgehäuse.Als günstig erwies sich die Verbindung dieses Abschirmgehäuses mit der Netzerde. Die als BNC - Buchsen ausgeführten Ein- und Ausgänge mußten isoliert eingebaut werden, als Signalleitungen wurden abgeschirmte Kabel verwendet.

Die Verbindung zum A/D - Wandler erfolgte über ein 9 m langes Kabel und ermöglichte so den Aufbau der Datenaufnahme in einem Nachbarraum.

Die Spannungsversorgung erfolgt mit einem Netzteil mit guten Siebeigenschaften in einer Entfernung von etwa einem Meter zum Strom-Spannungs- Wandler. Zwischen Versorgungsspannung und Netzteil wurde ein Filter eingebaut .

Um bei geänderten FID- Betriebsbedingungen ein Nachregeln der Offsetspannung zu ermöglichen,wurde ein mit dem Abschirmpotential verbundener Metallzylinder eingelötet in dem die Schraube des Trimmpotentiometers liegt. So kann der Offsetstrom eingestellt werden, ohne das Abschirmgehäuse zu öffnen.

Als vorteilhaft erwies es sich, die Verbindungsleitung Strom-Spannungs-Wandler zum AD - Wandler in einem Kabeltunnel zu verlegen, da Kapazitätsänderungen bei wechselnder Belastung des Kabels Störungen verursachten.

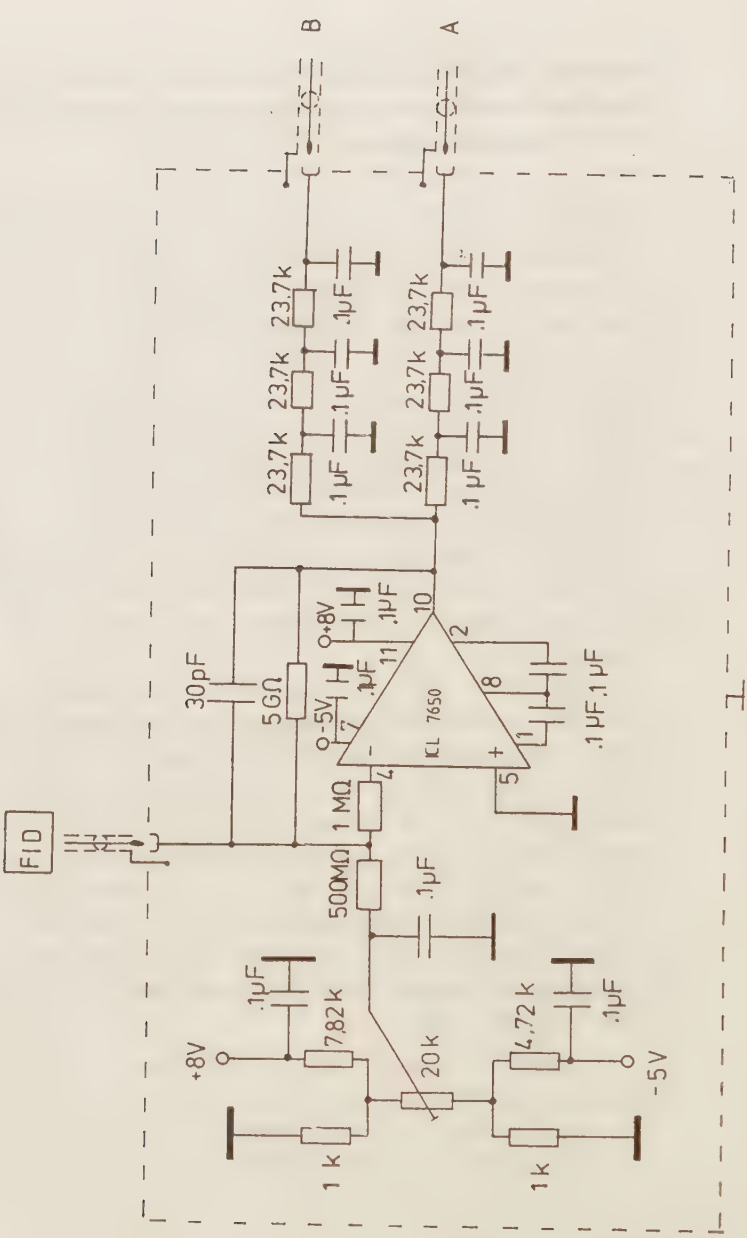

STROM - SPANNUNGS WANDLER
FID
30pF
5GΩ
1 MΩ
500MΩ
.1µF
+8V
-5V
7,82 k
20 k
4,72 k
1 k
23,7k
B
A
ICL 7650
.1 µF,1 µF
NETZERDE

Abb. 42

3.3. Analog / Digital - Wandler

3.3.1. Quarz - Zeitbasis

Die 10^{22} s^{-1} - Zeitbasis des Zählers wird auf einem Teil der Zählerplatine mittels Quarzoszillator und TTL-Schaltkreisen erzeugt(Abb.43).

Der Oszillator wurde mit einem 4.194 MHz Quarz und dem Interface - Schaltkreis SN 75450 aufgebaut. Der SN 75450 besteht aus einem Colpits-Oszillator (das Netzwerk bildet einen Tiefpass und dient so zur Oberwellenunterdrückung),einem verstärkenden Transistor, einem Schmitt-Trigger und zwei NAND Gattern, die als Impulsformer eingesetzt werden.

Der aufgebaute Schaltkreis wurde bei 80°C 16 h getempert um ihn vorzualtern und damit einer Änderung der Oszillatorfrequenz durch Alterungseffekte vorzubeugen.Anschließend wurde der Oszillatorkreis durch Abstimmen des Trimmkondensators 45 - 70 pF (Abb.43) auf eine Frequenz von 4,1943071 MHz (2^{22} = 4194304) eingestellt. Die Oszillatorfrequenz wird anschließend den Vier-Bit -Binär-Zählern zugeführt (74 LS 393). Dieser TTL ist aus zwei Zählern aufgebaut, von denen jeder durch 16 dividiert.Nach der dritten Zählerstufe liegt also ein 2^{10} s^{-1}-Signal vor, mit dem die Interrupts gesteuert werden.

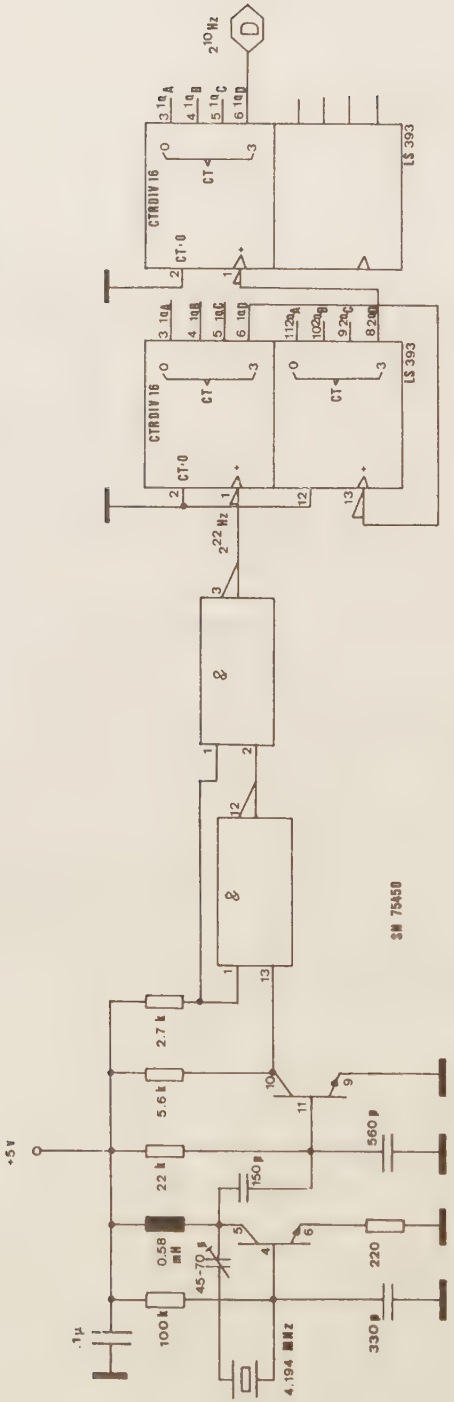

QUARZ - ZEITBASIS
+5 V
.1µ
100 k
45-70 pF
0.58 mH
4.194 MHz
22 k
150 p
5.6 k
2.7 k
560 p
220
330 p
SN 75450
&
&
2^{22} Hz
2^{10} Hz
D
CTRDIV 16
CT-0
CT
LS 393

Abb. 43

3.3.2. Spannungs - Frequenz - Wandler (VFC)

Der Aufbau der VFC- Platine ist Abb.44 zu entnehmen. Der Schaltplan wird ergänzt durch eine Bestückungsliste und einen Bauplan von der Bausteinseite (Abb45) und der Leiterbahnenseite der Platine (Abb. 47).

Dem Schaltplan (Abb 46) ist zu entnehmen,daß die mit Hilfe des Strom-Spannungswandlers vorverstärkten Signale (1o µV - 5 V) über ein abgeschirmtes Kabel mit BNC - Anschlüssen der CMOS-VFC - Platine zugeführt werden, an deren BUS-seitigem Ausgang digitale Werte (L = o V , H = +5 V) vorliegen.

Da auf dieser Platine analoge Signale verarbeitet werden, kommt es auf große Sorgfalt bei Konzeption und Aufbau dieser Platine an. Sie enthält außer dem Spannungs-Frequenz -Wandler auch die CMOS-Schalter, mit denen die einzelnen Verstärkerstufen ein- und ausgeschaltet werden.

Da die erste Verstärkerstufe mit dem schon beim Strom -Spannungswandler beschriebenen Intersil-Baustein ICL 765o aufgebaut wurde, ist hier mit ähnlichen Vorkehrungen unerwünschten Störungen vorzubeugen.

Die die Chopper-Frequenz bestimmenden Kondensatoren CEXTA und CEXTB sind Polypropylen-Kondensatoren, bei allen verwendeten Widerständen handelt es sich um ausgesuchte,vermessene und vorgealterte Metallfilmwiderstände mit einer Toleranz von 1 %.

Probleme können auch durch Leckströme verursacht werden.Ein mit dem Massenpunkt verbundener leitender Ring um die Eingangsanschlüsse (Pin 4 und 5) schafft hier Abhilfe, da er die Eingänge abschirmt und so die Spannungsdifferenz zwischen den Eingängen und den benachbarten Leiterbahnen erniedrigt.Leckströme von Pins hoher Spannung werden so leicht absorbiert. Leckströmen, die durch Verunreinigungen der Platine verursacht werden, kann durch eine Reinigung der Platine mit Alkohol und anschließendem Trocknen mit

Druckluft (auf ölige Verunreinigung der Luft achten) vorgebeugt werden. Die so gesäuberte Platine wird mit einem Schutzlack für gedruckte Schaltungen (SK 1o von Kontakt-Chemie) beschichtet, um weiterer Vergiftung vorzubeugen.

Um thermo-elektrische Effekte zu vermeiden,ist dafür zu sorgen, daß die Temperaturen aller Kontaktstellen thermoelektrischer Paare gleich sind. (Die Thermospannungen können je nach Material bis zu einigen µV pro ^{o}C betragen.)

Um Temperaturgradienten zu vermeiden, ist es nötig, Konvektionen zu verhindern, die von TTL mit großer Wärmeabgabe verursacht werden. Der Intersil Operationsverstärker darf nicht im aufsteigenden Luftstrom z.B. der Analog - Multiplexer liegen (die mit einer Verlustleistung von 5oo mW pro Baustein recht viel Wärme abgeben). Ein geschlossenes Gehäuse mit einer Wandstärke von 1,5 mm ,mit dem das Eindringen elektomagnetischer Störstrahlung verhindert wird, unterbindet auch Luftbewegungen. Einem Kamineffekt kann durch Schließen der Kabeldurchführungen mit Stahlwollestopfen vorgebeugt werden.

Das Abschirmgehäuse ist mit vier durch Schrauben verschließbaren Bohrungen versehen, so daß die Offsets der Operationsverstärker der einzelnen Verstärkerstufen eingestellt werden können, ohne auf die Abschirmung zu verzichten.

Die Wärmeabgabe der Multiplexer an die Luft im Abschirmgehäuse erleichtern auf die TTL-Bausteine geklebte Kühlbleche. Eine Überprüfung der Lufttemperatur im Innern des Abschirmgehäuses ergab eine Gleichgewichtstemperatur von etwa 24,6^{o}C , die schon nach kurzer Betriebsdauer erreicht wurde.

Ein wichtiger Punkt, um ein gutes Signal-Rauschspannungsverhältnis zu erzielen, ist die Vermeidung von Erdschleifen. Das ist zu erreichen durch getrennte Führung aller analogen und digitalen Massen-

leitungen auf beiden Seiten der Platine und der Festlegung eines gemeinsamen Massenpunktes von Platine und Eingangsmasse in unmittelbarer Nähe (Abb.45) des Eingangs des ICL 7650. Dieser Massepunkt ist mit einem Kabel mit der BUSmasse verbunden. Das abgeschirmte Kabel des Eingangs ist unmittelbar mit dem Eingang des ICL 7650 verbunden.

Das Abschirmgehäuse hat Erdpotential: gemeinsam mit dem Europakarten - Trägergehäuse hat es eine Verbindung zum Schutzleiter.
Im Innern dieses Abschirmgehäuses ist die VFC - Platine elektrisch isoliert aufgebaut (Abb.44).
Das Abschirmgehäuse hält starke Felder und Entladungen, die zur Zerstörung des Operationsverstärkers führen können, von der Platine fern.
Beim Aufbau und Testen der Platine empfiehlt sich der Einsatz pinkompatibler, gegen elektrostatische Einflüsse unempfindlicherer Operationsverstärker z.B. vom Typ LF 356.

Kernstück des A/D-Wandlers ist ein Spannungs-Frequenz-Wandler der Fa. Raytheon RC 4153,mit dessen Hilfe die vorverstärkte Signalspannung in eine Frequenz umgewandelt wird,die dann der Zählerplatine zugeführt und gezählt wird.

Die genaue Beschaltung kann den von der Firma Raytheon herausgegebenen Datenblättern entnommen werden (196). Hervorzuheben sind die Maximalfrequenz von 0,5 MHz und die sehr niedrigen Nichtlinearitäten (etwa 0,025%) . Die Skalierung (Anpassung der Zahl der Pulse pro Sekunde für eine gegebene Eingangsspannung an den gewünschten Wert) erfolgt entweder durch Änderung von R_{in} und damit I_{in} , oder durch Änderung der Gesamtladung, die mit jedem I_o - Impuls des One - Shot abgegeben wird. Da die Stromstärke I_o festliegt, kann nur die Dauer des Stromflußes geändert werden - das geschieht durch Änderung des Kondensators C_o .

Die Nichtlinearitäten hängen von der Wahl und dem Verhältnis von C_o und C_1 ab. Als bezüglich der Nichtlinearitäten besonders günstig erwies sich die Kombination C_o = 330 pF und C_1 = 2200pF , die auch der von Raytheon empfohlenen Kombination(330pF / 4300pF) überlegen war. Die Skalierung auf eine Ausgangsfrequenz von 250 kHz bei einer Eingangsspannung von +5 V erfolgte dann ausschließlich durch Änderung von R_{in} . Eine Reihenschaltung aus einem 36,5 kΩ Widerstand und einem 5 kΩ Trimmpotentiometer kann nach erfolgter Skalierung durch eine Kombination von Metallfilmwiderständen ersetzt werden, die bessere Temperaturstabilität zeigen.

Aus dem bisher gesagten geht hervor, daß die Temperaturdrift eine der Haupt- Fehlerquellen bei der Genauigkeit des Verhältnisses von Eingangsspannung zu Ausgangsfrequenz ist.

Hauptursache einer möglichen Temperaturdrift ist der Kondensator, der das Timing bestimmt. Sehr niedrige Temperaturkoeffizienten haben Glimmer und Polystyrol - Kondensatoren. Eine Kombination beider (70% Glimmer , 30% Polystyren) in Parallelschaltung liefert die besten Ergebnisse.

Vorgänger der aktuellen VFC- Platine waren mit einem monolithischen Spannungs- Frequenz- Wandler der Firma National Semiconductors vom Typ LM 331 bestückt, der eine präzise Spannungs- Frequenz- Konversion bei einem hohen Niveau von Genauigkeit gegen Temperatur mit relativ geringem Kostenaufwand ermöglichen sollte.

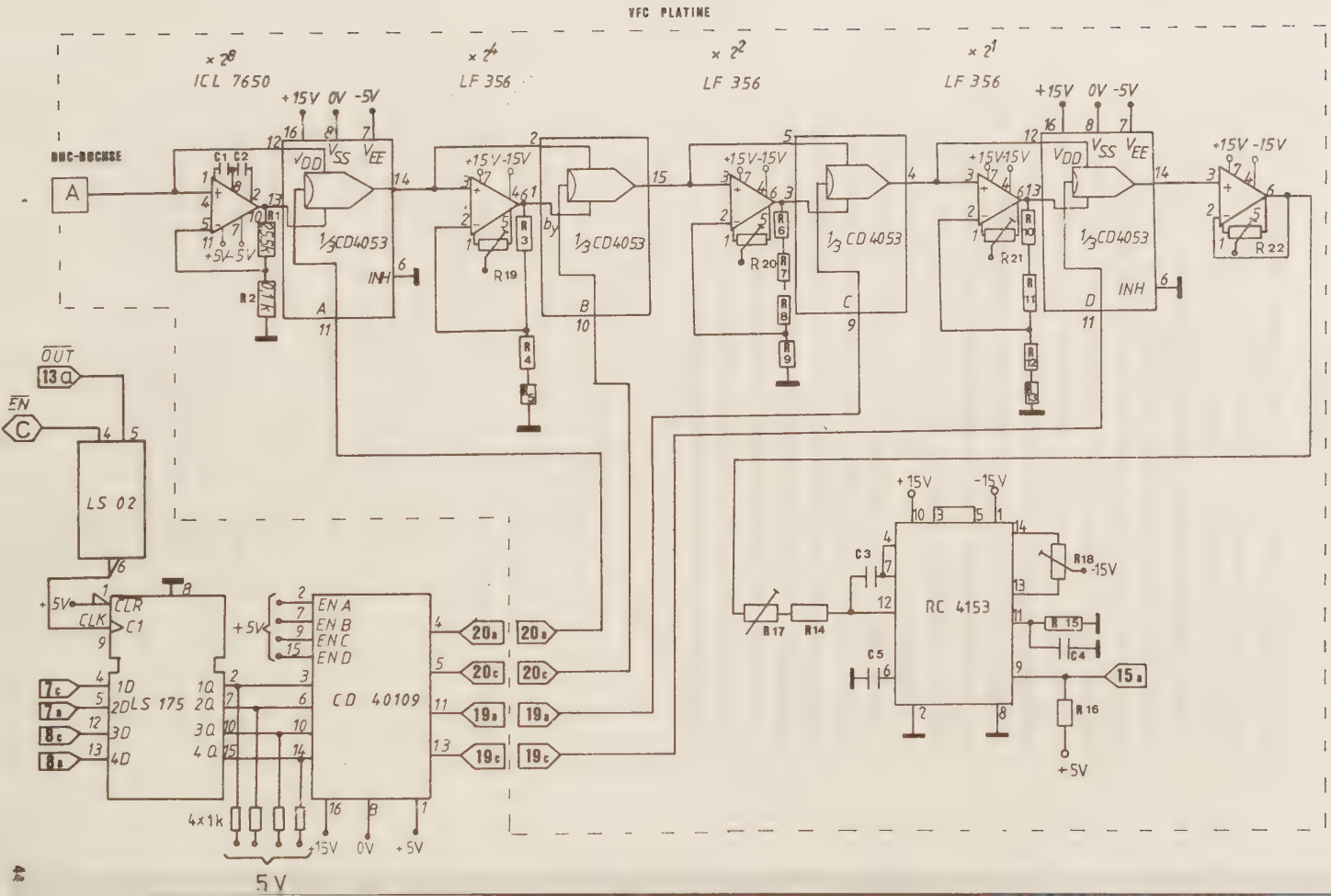
Nachteilig war nicht nur die große Zahl äußerer Komponenten, die in den z.B. von National Semiconductors beschriebenen Applikationen erforderlich waren, es stellte sich auch heraus, daß sich die Beziehung zwischen Eingangsspannung und Ausgangsfrequenz bei

der gewünschten maximalen Ausgangsfrequenz von 1oo kHz nicht durch Auswahl geeigneter äußerer Komponenten linearisieren ließ.

Ein lineares Verhalten von f_{OUT} gegen - V_{in} erlaubte auch nach wiederholten Änderungen der Applikation (z.B. durch den Einbau sehr schneller Transistoren) eine maximale Ausgangsfrequenz von ca. 62 kHz , wodurch die Genauigkeit des gesamten A/D-Wandlers negativ beeinflußt wurde.

Wegen der niedrigen maximalen Ausgangsfrequenz ist von der Anwendung dieses Spannungs- Frequenz -Wandlers in einem wie oben beschriebenen A/D-Wandler abzusehen.

Nach den von den Herstellerfirmen erhältlichen (197) Datenblättern wurde darauf hin ein bis 5oo KHz schwingender monolithischer VFC der Firma Raytheon ausgewählt, dessen Applikation den Datenblättern zu entnehmen ist. VF-Konverter mit größerer maximaler Ausgangsfrequenz sind meist in Hybrid - Technik aufgebaut und um Größenordnungen teurer.


x 2^8
ICL 7650
x 2^4
LF 356
x 2^2
LF 356
x 2^1
LF 356
+15V 0V -5V
+15V -15V
BNC-BUCHSE
A
1/3 CD4053
INH
OUT
EN
LS 02
LS 175
CD 40109
RC 4153
+5V
-15V
4x1k
5 V

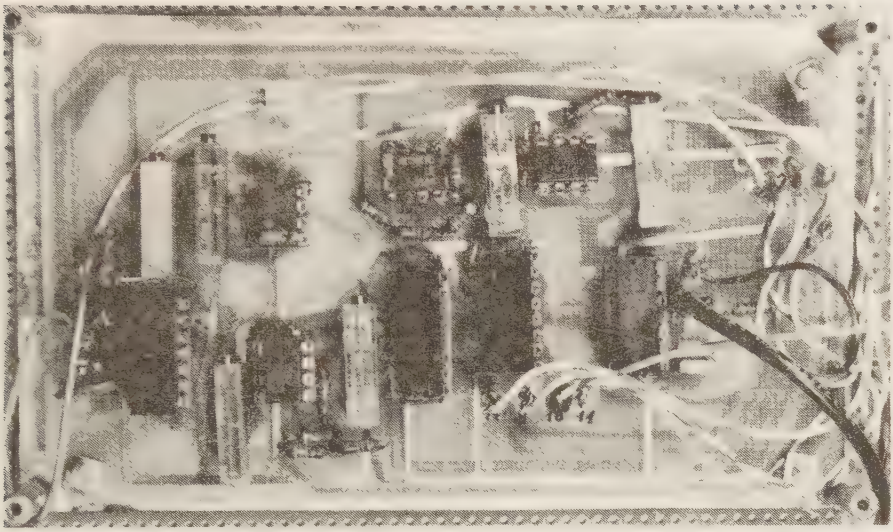


Abb. 45

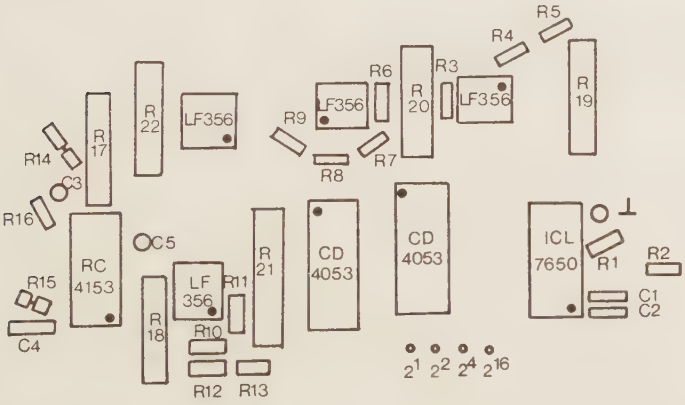


Abb. 46 Aufbau der VFC-Platine

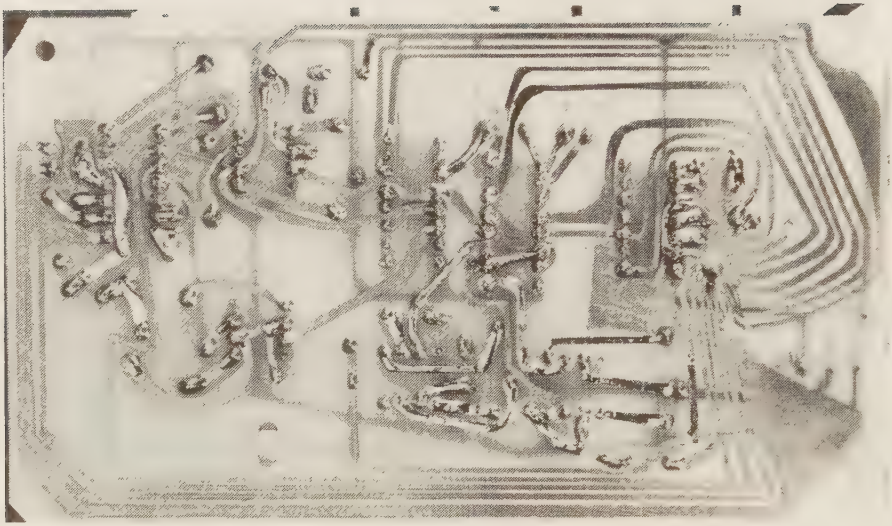


Abb. 47 Rückseite der VFC-Platine

Bestückungsliste der VFC-Platine

R 1	25,5	k	
R 2	o,1	k	
R 3	24,o	k	
R 4	1,5	k	
R 5	o,1	k	
R 6	6,4	k	
R 7	6,4	k	
R 8	6,4	k	
R 9	6,4	k	
R 1o	6,4	k	
R 11	6,4	k	
R 12	6,4	k	
R 13	6,4	k	
R 14	34	k	
R 15	2o	k	
R 16	5,1	k	
R 17	5	k	Trimmpotentiometer
R 18	1o	k	Trimmpotentiometer
R 19 - R 21	2o	k	Trimmpotentiometer
R 22	1o	k	Trimmpotentiometer
C 1	o,1	uF	
C 2	o,1	uF	
C 3	2,2	uF	Mylar oder Mylar/Glimmer in Reihe
C 4	o,o1	uF	Cer Disc
C 5	33o	pF	Mylar

Die Widerstände (Metallfilm, 1 %) wurden einzeln vermessen und passend zusammengestellt.

Tabelle 16

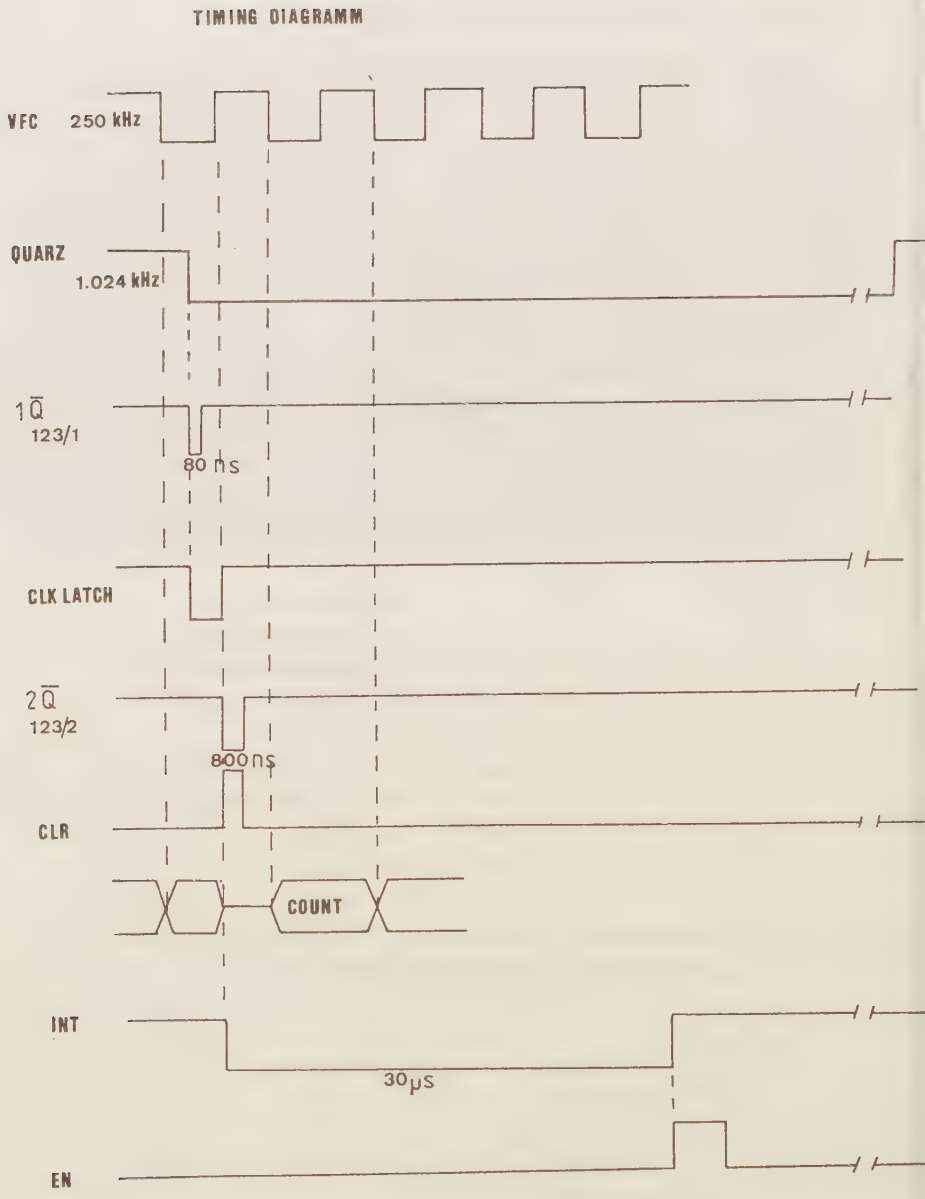
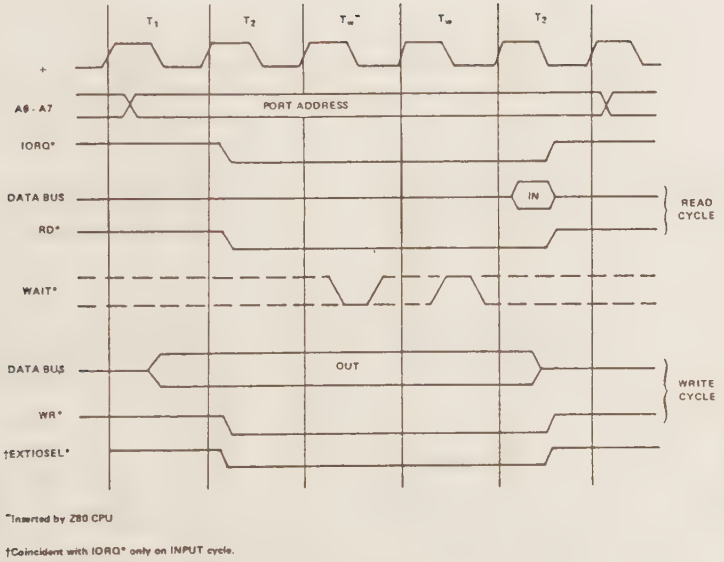

TIMING DIAGRAMM
VFC 250 kHz
QUARZ
1.024 kHz
1Q̄
123/1
80 ns
CLK LATCH
2Q̄
123/2
800 ns
CLR
COUNT
INT
30µs
EN

Abb. 48

Input or Output Cycles with Wait States.



*Inserted by Z80 CPU

†Coincident with IORQ* only on INPUT cycle.

I/O BUS TIMING DIAGRAM

Abb. 49

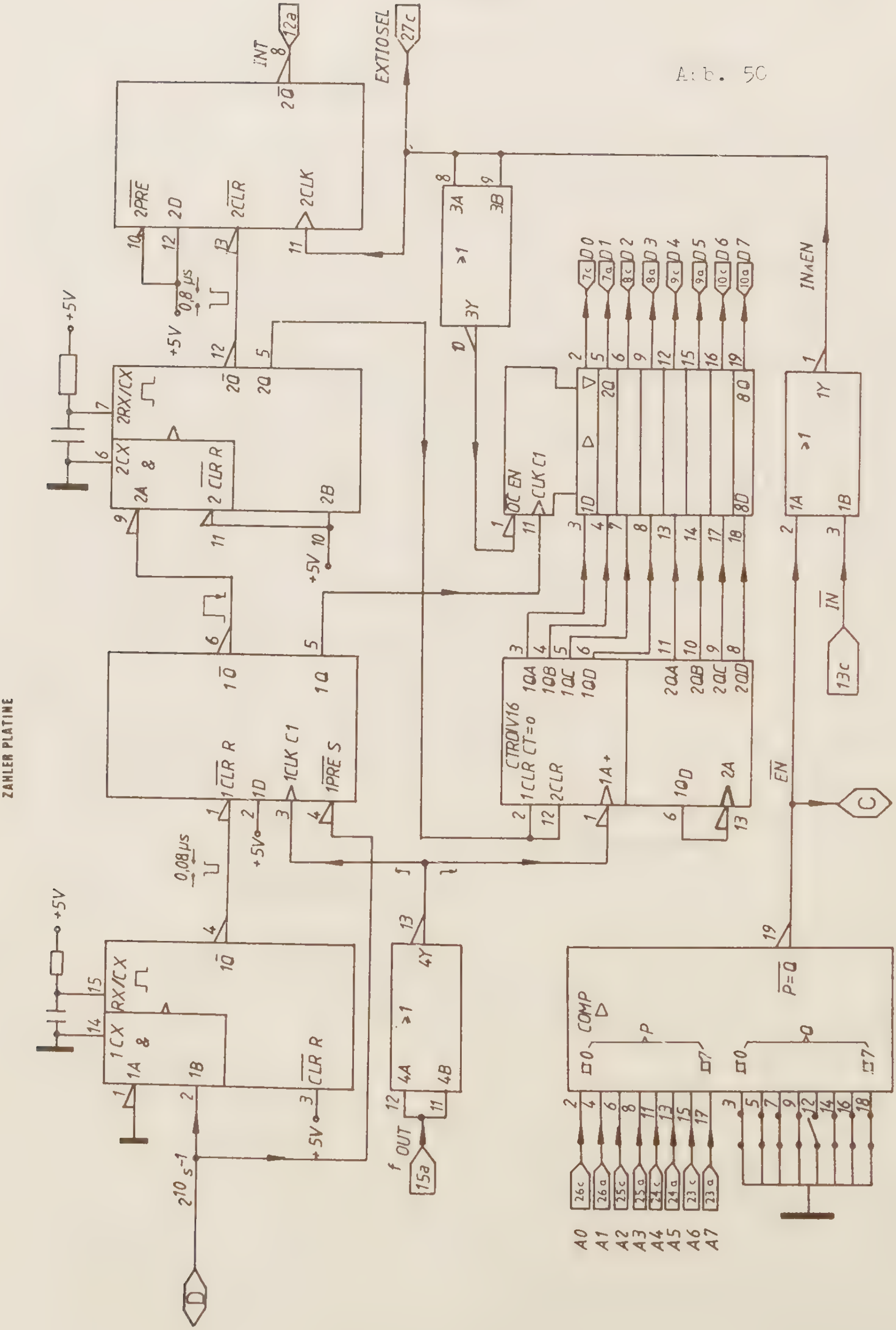


Abb. 50

3.3.3. Frequenz - Zähler (Abb.50)

Das mit der Quarz - Zeitbasis (Abb.43) erzeugte 2^{10} s^{-1} Signal triggert mit seiner negativen Flanke den monostabilen Vibrator LS 123. Ein bei der Taktfrequenz 1o24 s^{-1} genügend kurzes Signal (Pulsbreite ca. 8o nsec) ergibt sich aus der Beschaltung mit R = 4,7 kΩ und C_x = 1o pF. Dieser Puls am Eingang 1CLR setzt den Ausgang auf L (1Q) . Die Triggerung des 'LS 74 liefert der Ausgang des VFC (Leiter 15a auf dem BUS (Abb.51)) mit einer zum Detektorstrom proportionalen Frequenz. Der Ausgang 1Q geht nach H , wenn Clock nach H geht.

Das 8o nsec -Ausgangssignal des 'LS 123 schaltet den Eingang 1 $\overline{CLR}$ nach spätestens 8o nsec auf H zurück. Bei der nächsten positiven Flanke von f_{OUT} wird dann auch 1Q wieder auf H gesetzt.

Die negative Flanke $1\overline{Q}$ setzt den Ausgang 2Q des monostabilen Multivibrators 'LS 123 auf H. Durch Beschaltung mit R_X = 2o kΩ und C_X = 82 pF schaltet 2Q nach ca. o,8 µsec wieder auf L.

An den Ausgängen 1Q und $1\overline{Q}$ des 'LS 74 liegt also ein Signal vor, in dem die Pulsbreiten des 1o24 s^{-1} Taktes durch die positiven Flanken der zu zählenden Ausgangsfrequenz f_{OUT} bestimmt werden.

Ausgang 1Q des 'LS 74 triggert den CLOCK- Eingang C des Flip-Flop 'LS 374 zur Übergabe der Daten an den Datenbus D_o bis D_7.

Die Zahl der Schwingungen von f_{OUT} wird in einem 2 x 4 - Bit - Zähler 'LS 393 ermittelt, an dessen Ausgängen $1Q_A$ bis $2Q_D$ das Zählergebnis als Acht-Bit - Wert anliegt. Das Rücksetzen des Zählers auf o erfolgt durch den Ausgang 2Q des 'LS 123 , der hier als monostabile Kippstufe eingesetzt wird, und dessen Laufzeitverzögerung sicher stellt, daß das Löschen des Zählerinhalts erst erfolgt, wenn der Ausgang 1Q des 'LS 74 den Flip-Flop 'LS 374 getriggert hat.

Bei der Eichung des Spannungs- Frequenz- Wandlers ist also darauf zu achten, daß das größtmögliche

Zählergebnis 255 ,d.h. alle $1Q_A$ - $2Q_B$ auf logisch 1 , einer Frequenz von maximal 25o kHz entspricht.

Die weiter oben beschriebene Ausgabe der Daten auf den Datenbus erfolgt nur, wenn der Flip- Flop 'LS 374 durch $\overline{OC}$ (Output Control) = L aktiviert wird.

Diese Ausgabesteuerung der gespeicherten Zählergebnisse auf die Datenleitungen erfolgt durch den Rechner. Ein Interrupt (INT) wird angemeldet, wenn $2\overline{Q}$ des LS 123 = L ,und damit der Ausgang $2\overline{Q}$ des 'LS 74 von L nach H geht. In der Interrupt Service Routine (Abb. 55 Flußdiagramm) wird nach Feststellung der Interrupt - Quelle (der Aufruf erfolgt durch den Ausgang 2Q des 'LS 74) die Portaddresse auf den durch den DIP - Schalter festgesetzten Wert gesetzt, damit setzt der Komparator 'LS 682 den Ausgang $\overline{P=Q} = \overline{EN}$.

In der Routine wird der Lesebefehl von der Portaddresse durch $\overline{IN}$ = L gegeben. Die Verknüpfung beider durch ein NOR- Gatter liefert IN x EN = EXTIOSEL, mit dem die Datenlaufrichtung der Bustreiber bestimmt wird.

IN x EN liefert nach Negation durch ein NOR-Gatter 'LS o2 den Steuerbefehl $\overline{OC}$, der den High-Impedance- Zustand der Ausgänge 1Q bis 8Q des 'LS 374 abschaltet. Die Daten werden dann auf den Bus gegeben und in den Rechner eingelesen.

Außerdem bewirkt IN x EN auf dem Triggereingang 2CLK des 'LS 74 einen Wechsel von H nach L am Ausgang $2\overline{Q}$ des 'LS 74 und meldet den Interrupt ab.

Nach Ausführung des IN - Befehls in der CPU in ca. 6 usec wird der Ausgang des Flip- Flop 'LS 374 desaktiviert und EXTIOSEL auf L gezogen.

Nach 1/ 1o24 sec wird der nächste Interrupt angemeldet, d.h. der nächste Zählerstand in den Rechner gegeben.

Die Nichtlinearitäten, eine der Haupt- Fehlerquellen bei der Beziehung zwischen V_{IN} und f_{OUT} , liegen in dem gewählten Frequenzbereich unter o,o15 %.

Da für kleine Frequenzen (wenn also die Eingangsspannung des Intersil ICL 7650 unter 30 µV liegt) die Nichtlinearitäten ebenfalls klein sind (unter o,o4%), ist über den gesamten Frequenzbereich der durch Nichtlinearitäten verursachte Fehler klein.

3.3.4. Kontrolle der Datenaufnahme

Die Kontroll- Platine (Abb. 53) dient zum Starten und Stoppen der Datenaufnahme. Durch Vergleich der vom Rechner ausgegebenen Eingabeadresse mit der festgesetzten Portadresse 11H im Komparator 'LS 682 wird das Latch 'LS 373 nach Ausgabe des IN- Befehls aktiviert.

Wenn durch Schließen des Schalters " Start " der Eingang 1D des 'LS 373 auf H gesetzt wird, liegt die Datenleitung D_0 auf H und ermöglicht den Beginn der Datenaufnahme.

Entsprechend liefert das Schließen des " Stop " - Schalters während der Datenaufnahme einen H - Zustand auf der Datenleitung D_1 , der bei Auswahl der Portadresse 11 H durch den Rechner das Ende der Datenaufnahme bewirkt.

Der Einsatz von Optokopplern (Abb. 53) zwischen Schaltern und Latch bewirkt, daß auch bei langen Verbindungsleitungen von den Schaltern zur Kontroll - Platine die an 1D und 2D anliegenden H oder L Zustände nicht durch Störungen im Schalter beeinflußt werden. Beim Aufbau von Gaschromatograph und Datenaufnahme in getrennten Räumen (z.B. bei zentralen Gasversorgungen) ist bei manueller Bedienung des Gaschromatographen diese Möglichkeit der Fernsteuerung des Programmstarts - gerade bei on - line- Betrieb- unverzichtbar.

Mit den Eingängen 3D bis 8D des 'LS 373 können bei

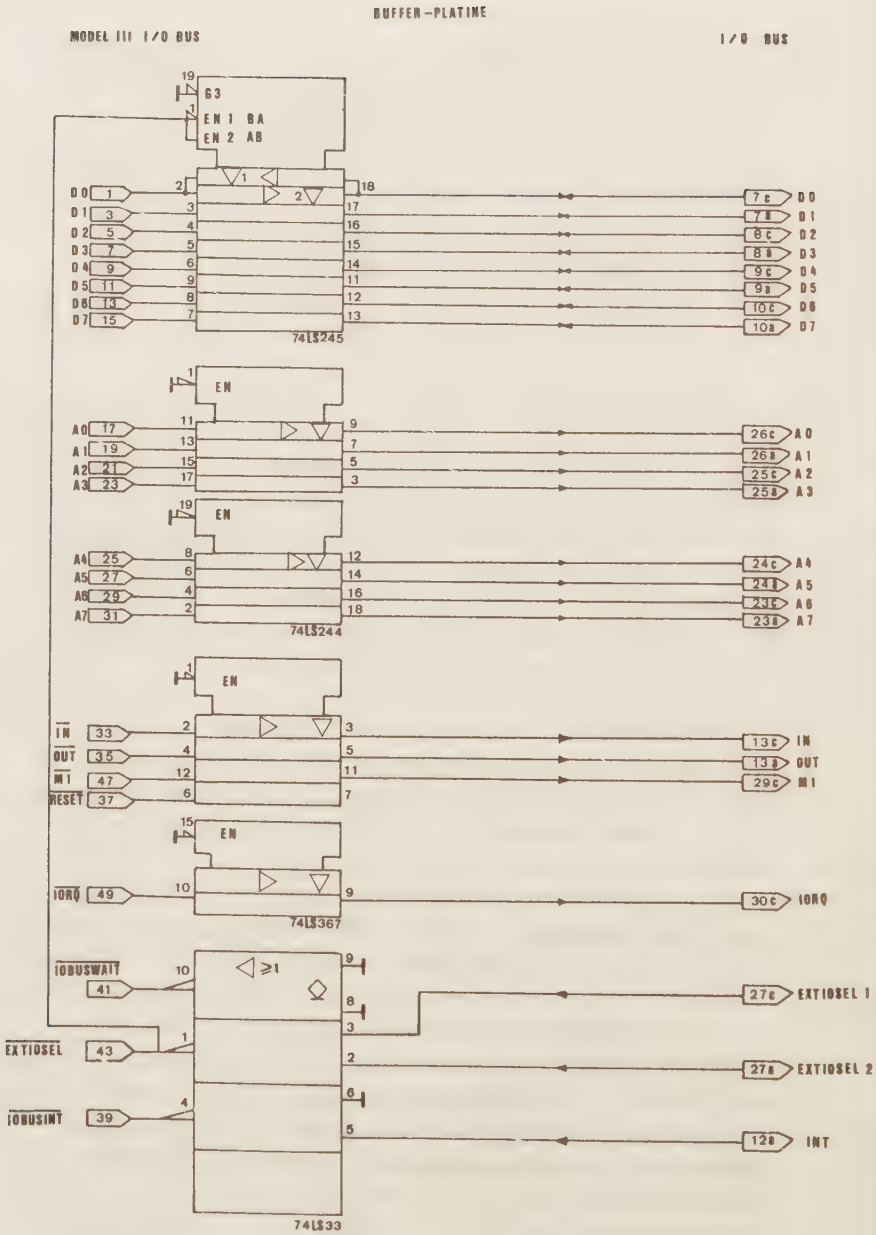
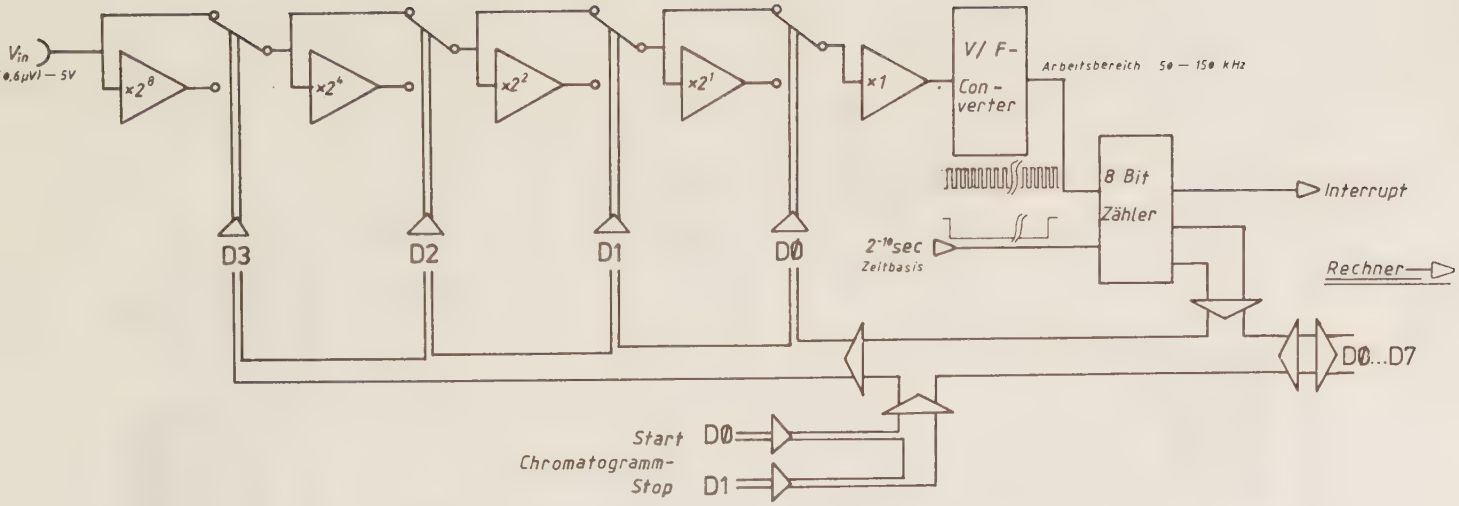

BUFFER-PLATINE
MODEL III I/O BUS
I/O BUS
G3
EN1 BA
EN2 AB
74LS245
EN
74LS244
EN
74LS367
EN
74LS33
D0
D1
D2
D3
D4
D5
D6
D7
A0
A1
A2
A3
A4
A5
A6
A7
IN
OUT
M1
RESET
IORQ
IOBUSWAIT
EXTIOSEL
IOBUSINT
EXTIOSEL 1
EXTIOSEL 2
INT

Abb. 51



Nicht skizziert sind die Komparatoren für die Identifizierung und Aktivierung des Ein/Ausgabemediums und die Logik für den Datenfluß in/aus den Rechner

SCHALTER - UND PROGRAMMSTEUERUNG

KONTROLL PLATINE

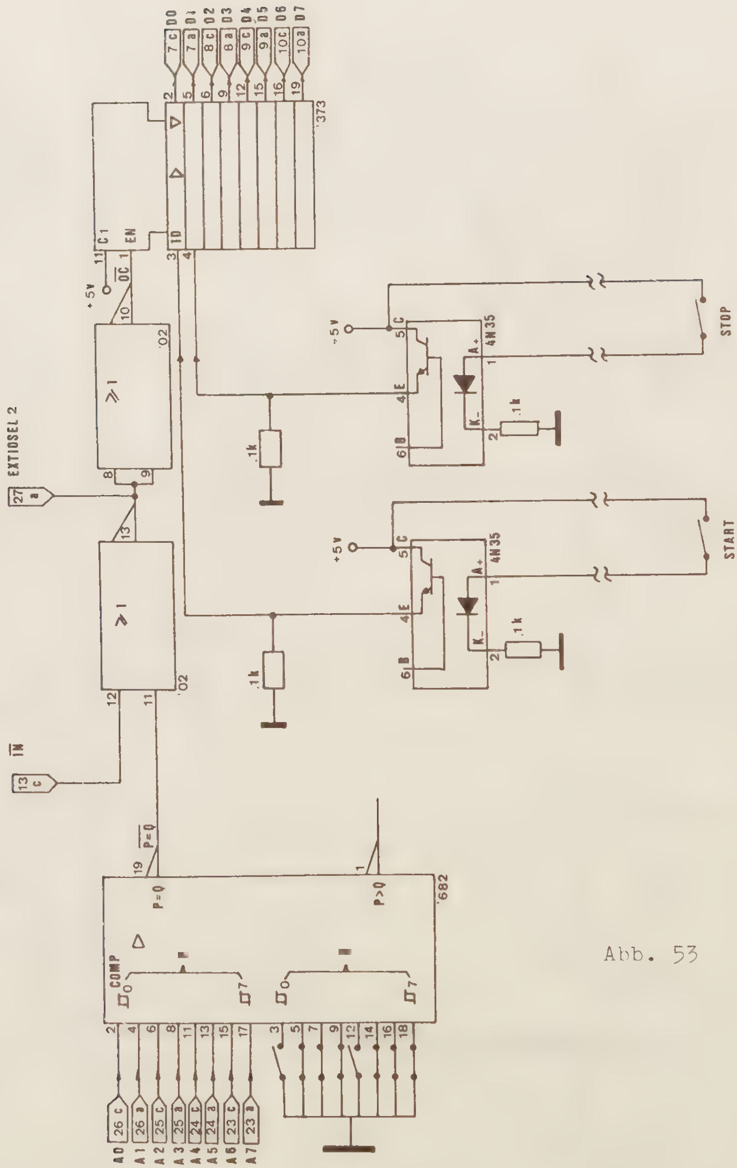


Abb. 53

Bedarf weitere Eingriffe in den Programmablauf (fern)-gesteuert werden.

Die auf den vorhergehenden Seiten beschriebenen Platinen wurden mit 64-poligen Steckerleisten versehen und in ein Europakarten- Einschubghäuse (19 Zoll) eingebaut. Die Belegung des Einschubgehäuse - Bus beschreibt Abb.53 .

Jeder Steckplatz ist mit 64poligen Buchsenleisten am Bus ausgerüstet ; die eingeschobenen Platinen werden mit Frontplatten versehen und mit dem Gehäuse verschraubt. Ein mechanisch stabiler Aufbau und sichere Kontaktierung ist so gewährleistet. Der gemeinsame Massenpunkt für Eingangs- und Ausgangssignale ist schon im Abschnitt A/D - Wandler beschrieben worden. Das Abschirmgehäuse des VF- Konverters ist mit der Busmasse verbunden.

Die Spannungsversorgung der beschriebenen Platinen erfolgt mit einem Netzteil (+5 V , -5 V, +15 V und -15 V) das, mit einem Abschirmgehäuse aus Stahlblech versehen, als Einschub in dem 19 " Gehäuse Platz fand. Das Einschubgehäuse liegt auf dem Potential des Schutzleiters.

Das Netzteil versorgt auch ein Druckerinterface zum Betrieb einer Teletype, das ebenfalls im Einschubgehäuse eingebaut ist.

Alle Ein- und Ausgänge (Netz , FID-Signal , Fernsteuerung , TRS 80 - Bus , Drucker- Port/Treiber und Drucker- Ausgang) liegen auf den Frontplatten der Einschübe.

Zwei freie Einschubplätze können durch zusätzliche Interface - Systeme (z.B. zur Ansteuerung eines Plotters) belegt werden.

4. Verstärkerkette

Die vierstufige Verstärkerkette, mit der die vom Strom- Spannungs- Wandler kommenden Signale an die Kennlinie des Spannungs- Frequenz- Wandlers angepasst werden, kann durch den Einsatz von CMOS-Schaltern CD 4o53 softwaremäßig gesteuert werden. (Abb.50)

Die Datenleitungen D_0 bis D_3 des MC I/O- BUS enthalten den binären Logarithmus des Verstärkungsfaktors.

Wird der Wandlerport durch OUT und die Wandler-Portaddresse EN (siehe Beschreibung der Zählerplatine Abbildung 50) aktiviert, triggert er den Clock Eingang eines Flip- Flop mit positiver Flankensteurung, d.h. daß die auf den Datenleitungen D_0-D_3 liegenden Werte auf den Ausgang des Flip-Flop SN 74 LS 175 1_Q bis 4_Q geschaltet werden. Ein CMOS Voltage Level Shifter CD 4o1o9 zwischen den Ausgängen des 'LS 175 und den CMOS- Schaltern hebt die TTL- Spannung (+5 V = logic 1) der Datenleitungen auf + 15 V, d.i. die Schaltspannung der CMOS Relais.

Die Verstärkungsfaktoren der einzelnen Verstärkerstufen 256fach, achtfach, vierfach und zweifach wurden so gewählt, daß jedes Relais durch den binären Logarithmus seines Verstärkungsfaktors geschaltet wird.

Man erreicht mit dieser Kombination von Schaltern und Spannungs- Frequenz - Wandler, daß die Genauigkeit je nach Größe der zu verstärkenden Spannung bei großer Dynamik dadurch optimiert wird, daß dem Zähler Frequenzen zugeführt werden, die einen Zählerstand größer als 64 bewirken.

Die sechzehn möglichen Stellungen der vier Schalter bewirken also, daß die Genauigkeit der gespeicherten Zählergebnisse in dem Spannungsbereich, in dem die Schalter arbeiten (d.i. 3o µV - 3V) für

alle gespeicherten Spannungen etwa gleich ist.

Es ist möglich, die Grenzfrequenzen, zwischen denen die Schalterstellungen verändert werden können, durch Änderung der Software zu ändern.

Wie oben angemerkt, ist es aus Gründen der Genauigkeit des gespeicherten Zählergebnisses wünschenswert, die Zählerstände so hoch wie möglich zu machen. Andererseits muß gewährleistet sein, daß jedes Herauf- und Herunterschalten noch in den Zählbereich des 2 x 4 Bit- Zählers 'LS 393 fällt.

Der jeweils folgende Wert dieses Zählers wird aus dem vorhergehenden und momentanen Wert linear extrapoliert und aus dem so ermittelten Zählergebnis die Schalterstellung der CMOS- Schalter bestimmt,so daß der nächste Wert mit der richtigen Schalterstellung gespeichert wird.

Wenn die Flankensteigung größer ist als nach der linearen Extrapolation erwartet, ist bei einer Wahl von 6o als unterer und 15o als oberer abzuspeichernder Wert, bei deren Unter- oder Überschreitung also die Schalterstellung die Verstärkung um einen Faktor zwei herauf - oder heruntersetzt , sicher gestellt, daß dem Rechner nicht durch einen Überlauf des Zählerbausteins zu kleine Meßwerte suggeriert werden. Solche Flankensteigungen können verursacht werden z.B. durch das Anwachsen eines Chromatographie-Peaks aus der Grundlinie, durch das Auftreten von auf der steigenden Flanke aufsitzenden Schultern oder auch von Störpeaks.

Eine Überprüfung einiger, mit Störspannungen überlagerter Chromatogramme ergab, daß die Grenzfrequenzen 6o kHz und 15o kHz des Spannungs- Frequenz- Wandlers in Verbindung mit der Abtastrate von 1o24 Hz in jedem Fall eine fehlerhafte Verstärkung der dem VFC zugeführten Spannungen verhinderte.

5. A/D-Wandler als GC Integrator

5.1. Genauigkeit , Dynamik , Auflösungsvermögen

Bei der Datenaufnahme eines Peaks mit Gaußprofil gilt als Faustregel für die erforderliche Datenrate ein Wert von 5 - 8 Digitalisierungen pro Halbwertsbreite (198).

Bei optimierten Gasgeschwindigkeiten liegen die Halbwertsbreiten der getrennten Chromatographie-Peaks im Bereich einiger Sekunden.

Eine Datenrate bis etwa acht Digitalisierungen pro Sekunde erweist sich bei den Signalformen, die in einem Gaschromatographen mit gut trennenden Kapillarsäulen auftreten, als guter Kompromiß zwischen dem Ausblenden von Stör-Spikes und der Auflösung auf den steigenden Flanken aufsitzender Schultern.

Nach Wandlung des Detektorstroms in eine Spannung und einer anschließenden Spannungs - Frequenz- Wandlung erfolgt die Meßwertaufnahme durch Zählen der in 1/1o24 Sekunde anfallenden Schwingungen. Als Meßwert gespeichert wird der Mittelwert von 128 Messungen, das entspricht dann also einer Abtastrate von acht pro Sekunde.

Eine Anpassung der Dichte der Datenpunkte an die Form der Chromatogramm- Peaks ist durch Änderung der Zahl der zu summierenden Punkte über die Software möglich. Die bis auf Digitalisierungsfehler mit einer Genauigkeit von 15 Bit (Zähler acht Bit und sieben Bit durch Summation von 128 = 2^7 Zählergebnissen) vorliegenden Meßwerte werden mit der durch 15 Bit beschriebenen Gesamtverstärkung (Verstärkungsfaktor der Verstärkerkette bis zum 32768 = 2^{15} fachen) als Vier-Byte-Wort aufgenommen.

Das Meßergebnis liegt also vor mit einem Platzbedarf von 3o Bit, wovon der Zählerstand 8 Bit, nach Summation von 128 Werten weitere 7 Bit und die Angabe des Verstärkungsfaktors 2 bis 2^{15} bis zu 15 Bit erfordert.

Um dieses Vier- Byte- Wort als Zwei- Byte Wort abspeichern zu können, erfolgt in einem Unterprogramm " 4 → 2 Byte " eine Konversion der Meßwertdarstellung. Die Zählerstände werden in der Interrupt - Routine mit dem Kehrwert des Verstärkungsfaktors multipliziert, d.h. einem kleinen Meßwert (als 3o µV) , bei dem alle Verstärkerstufen eingeschaltet sind, wird ein kleiner Zahlenwert zugeordnet; bei Spannungen größer als 1 V , bei denen kein Verstärker eingeschaltet ist, entspricht der Zählerstand dem Meßwert. Je nach Verstärkungsfaktor werden also den acht signifikanten Bit des Zählerinhalts bis zu 15 Bit hinzugefügt, die den Verstärkungsfaktor charakterisieren. Anschließend (Abb.55) folgt die Summation von 128 Werten.

Nach der Division durch die Anzahl der Summanden, die bei n = 128 einem siebenmaligen Shiften nach rechts entspricht, erhalten wir statt 3o nunmehr 23 Bit, von denen allerdings nur 15 die Genauigkeit der gespeicherten Darstellung bestimmen, während die restlichen acht Bit lediglich Informationen über die Schalterstellung enthalten.

Beim Abspeichern als 2 - Byte Wort mit 12 Bit Mantisse und 4 Bit Exponenten ergibt sich also die Notwendigkeit, für einige erfasste Werte auf bis zu 3 Bit Genauigkeit zu verzichten. Die Dynamik in Bezug auf das A/D- System von etwa 138 dB soll durch das Konversionsprogramm nicht beschnitten werden.

5.2. Speicherplatzbedarf

Daß die Genauigkeit der aufgenommenen Meßwerte (15 Bit) größer ist als die Genauigkeit der gespeicherten Meßwerte (12 Bit) , erklärt sich durch die Notwendigkeit, die Meßwerte als 2- Byte Worte abzuspeichern. Der verfügbare Speicherplatz - etwa 32 kByte - erlaubt bei acht Meßwerten pro Sekunde das Abspeichern von Meßwerten bis zu einer Netto- Retentionszeit von etwa 2ooo sec. Da Aufbauprodukte u.U. in diesem Bereich liegen können, ist eine Verkürzung der Meßzeiten (zum

Beispiel beim Abspeichern der Rohdaten als 3-Byte Wort auf etwa 1350 sec) nicht immer möglich.

Da die Verarbeitung der Meßwerte mit den vollen 15 Stellen erfolgt, ist bei Auswahl eines Teils eines Chromatogramms eine Speicherung der Daten mit mehr als 12 Bit möglich.

Vor dem Abspeichern der 12 Bit wird das höchste Bit, das nicht mehr abgespeichert werden soll, einem Rundungsverfahren unterworfen, bei dem zu diesem Bit eine 1 addiert wird. Die Rundung der Meßergebnisse vor dem Abspeichern ist natürlich nur für Werte größer als 4095 sinnvoll. Die dann gerundeten drei Nibble, die die Mantisse bilden, werden abgespeichert; das höchste Nibble bestimmt den Exponenten.

Der maximal erreichbare dynamische Bereich der Datenerfassung ist das Verhältnis der größten vom A/D - Wandelsystem umsetzbaren und im Rechner darstellbaren Meßspannung zur Quantgröße (ein " count ") (199). Die kleinste darstellbare Spannung ergibt sich zu 0,6 µV. Als maximalen dynamischen Bereich erhalten wir dann mit einer größten umsetzbaren Spannung von 5V also $5\ V / 0{,}6\ uV = 8{,}3 \times 10^6 \hat{=} 139$ dB.

Das maximale Signal- Rauschverhältnis berechnet sich mit dem am Ausgang des Strom- Spannungs- Wandlers gemessenen Rauschen von u_{Rausch} = 10 µV (Spitze / Spitze) zu 114 dB.

Der dynamische Bereich der Datenerfassung ist also deutlich größer, so daß man ausschließen kann, daß die Digitalisierung die Qualität der Messung durch Beschneidung des dynamischen Bereich des Meßgeräts verschlechtert.

Aus der Beschreibung des FID-Vorverstärkers geht hervor , daß der dynamische Bereich des Meßgeräts auch durch die Dynamik des Strom- Spannungs- Wandlers bestimmt wird.

6. Signalverarbeitung

Im vorliegenden Konzept erfolgt die Datenaufnahme und -abspeicherung im on-line-Betrieb, während Integration und Abspeicherung (der verarbeiteten Daten) entweder on-line oder nach Beendigung der Datenaufnahme (z.B. während der Totzeit eines Folgechromatogramms) vorgenommen werden können. Dies erlaubt den Einsatz verschiedener Integrationsprogramme, deren Eigenschaften dem Meßproblem durch Softwareänderung angepasst werden können. Man erhält eine Programmbibliothek mit für alle Chromatographie-Meßprobleme passenden Parametern.

Da die Rohdaten als Diskette, Band oder als Hartkopie vorliegen, ist ein Zugriff auf die Rohdaten immer möglich.

Aus der Beschreibung der Zählerplatine geht hervor, daß die innerhalb etwa einer Millisekunde anfallenden Meßsignale ohne Glättung oder Fitting integriert werden. Im Unterschied zu den von vielen Systemen verwendeten "sample-and-hold"- Methoden, bei denen nur ein Teil des Meßsignals als Datenprobe digitalisiert wird, wird hier also dem integrierenden Zähler während der gesamten Meßzeit das Meßsignal zugeführt.

Eine Glättung der gespeicherten Daten ergibt sich dann aus der Summation von 128 Werten. Das Frequenzrauschen wird um den Faktor $\sqrt{128} = 11.3$ reduziert.

Die kleinste vorliegende digitale Dateneinheit ist also der in einer Millisekunde aufgelaufene Zählerstand, auf den nach Softwareänderung (Änderung der Zahl der zu summierenden Zählerstände) auch zurückgegriffen werden kann. Die im Vergleich zu anderen in der Chromatographie eingesetzten Datenerfassungssystemen große Zahl von Rohdaten wird durch die Summation von z.B. 128 Zählerständen zu einem abgespeicherten Rohdatum auf einen Speicherbedarf reduziert, mit dem alle Feinheiten eines Chromatogramms wiedergegeben werden können.

Savitzky und Golay (200, 201) beschreiben eine Glättungsmethode mit Hilfe eines durch die Datenpunkte geschobenen "moving average", bei dem laufend der Mittelwert von fünf (oder mehr) Datenpunkten berechnet und dem jeweiligen Datenpunkt zugeordnet wird. Diese Glättungsmethode, die in vielen Integratoren benutzt wird, hat den Nachteil, daß z.B. beim Durchlaufen eines scharfen Peaks die fortlaufende Mittelwertbildung das Ende des Peaks verzögert.

Da mit einer solchen Methode aber eine Glättung der Rohdaten erreicht und ein Ausfiltern von Stör-Spikes bewirkt wird, werden von Savitzky (200) auch andere Glättungsfunktionen beschrieben.

Einer der Vorteile einer Integration mit vorher gespeicherten Daten ist, daß auch Datenpunkte, die nach dem jeweils betrachteten aufgenommen wurden, bei der Berechnung der " moving sum " herangezogen werden können. Man kann dann die Glättung mit einer Funktion vornehmen, die vergangene und zukünftige Punkte gleich behandelt und sie nur nach ihrem Abstand von Zentralpunkt wichtet.

Als vorteilhaft hat sich für die Peakdetektion in der Gaschromatogrphie eine kubische Funktion herausgestellt, die den Zentralpunkt mit einem Faktor 17, die unmittelbaren Nachbarn mit den Faktoren 12 und die Punkte $x + 2$ und $x - 2$ mit den Faktoren -3 wichtet.

Die anschließende Normierung mit dem sich daraus ergebenden Normierungsfaktor 35 wurde unterlassen, um das Integrationsprogramm kurz zu halten.

Eine Ausdehnung der Mittelung auf mehr als fünf Datenpunkte brachte bei der vorliegenden Meßapparatur bezüglich der Glättung von verrauschten Signalen keine Vorteile, es besteht vielmehr die Möglichkeit, kleine Peaks, die vom A/D - Wandelsystem grundsätzlich detektiert werden können, bei diesen Methoden zu verlieren.

Die Normalisierungsfaktoren, die sich aus einer

Funktion dritter Ordnung ergeben, werden zuerst angegeben von Savitzky und Golay (200, 201).

6.2. Auswertung von Meßsignalen in der Gaschromatographie

Nach der oben beschriebenen Glättung erfolgt die Peakdetektion durch fortlaufende Bildung der Ableitungen und Vergleich der Steigungen aufeinanderfolgender Meßpunkte. Da das Meßsignal (Abb. 42) durch Filterung (dreipolig) in seiner Bandbreite beschnitten und deshalb mit rosa Rauschen überlagert ist, ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Peakdetektion Vorkehrungen zu treffen, Rauschanteile und Spikes von echten Chromatographiepeaks zu trennen.

Diese Auswahl erfolgt durch den Vergleich sechs aufeinanderfolgender Steigungen - sind sie alle positiv, wird das Chromatographiesignal als Peak identifiziert und flächenmäßig ausgewertet, d.h. das Integral wird abgespeichert. Wenn dieser - in Analogie zu käuflichen Integratoren Peak Width genannte Test nicht erfüllt wird, wird das Signal als Spike behandelt und nicht ausgewertet.

Als Peak identifiziert werden können also nur Signale, deren ansteigende Flanke bei der gespeicherten Datenrate von 8 pro Sekunde mindestens o.75 sec lang ist. Liefert eine andere Säule für die entsprechende Substanzgruppe schärfere Peaks, kann der Parameter "Peak Width" entsprechend geändert werden.

Um die durch die gewichtete Mittelwertbildung erzielte Glättung der Daten für alle Peaks im optimalen Bereich zu halten, kann es wünschenswert sein,

die durch Aufsummieren der in einer Millisekunde erzielten Zählerstände erhaltene Datenrate so zu ändern, daß auf die Halbwertsbreite der breiten Peaks am Chromatogrammende die gleiche Anzahl von Meßwerten kommt, wie bei den am Beginn des Chromatogramms vorliegenden schmalen Peaks. Diese Anpassung der Datenrate an die Peakbreite kann kontinuierlich erfolgen, oder auch durch Verdopplung der Zahl der Summationen bei einer Verdopplung der Peakbreite. Dieses Verfahren wird in den meisten Integratoren verwendet (201).

Aus den oben beschriebenen A/D- Wandelprinzipien ergibt sich aber, daß mit wachsender Peakbreite jeder Datenpunkt mit immer geringer werdender Genauigkeit vorliegt und deshalb die Verkleinerung der Datenrate eine verbesserte Genauigkeit der gespeicherten Werte mit sich bringt. Beim vorliegenden Wandler ist , wie schon gezeigt, die Genauigkeit für alle Werte größer als 30 µV etwa gleich.

Da außerdem die gewählte Glättungsfunktion bei der Dichte der Meßpunkte dafür sorgt, daß in jedem Mittelungsintervall auch bei schmalen Peaks höchstens eine Krümmungsänderung des Chromatogramms enthalten ist, kann auf eine Anpassung der Dichte der Datenpunkte an die Peakbreite häufig verzichtet werden.

Ein weiterer, für die Peakdetektion wichtiger Parameter ist "slope sensitivity ": Dieser Wert bestimmt eine Schwelle über der verrauschten Basislinie der Ableitungsfunktion des Chromatogramms.
Zur Peakdetektion werden dann nur Steigungen bzw. Werte der Ableitungsfunktion herangezogen (slope) , die größer als ein vorher festgesetzter Schwellenwert sind.

7. Struktur der Software

Die Struktur der Software, mit der Datenaufnahme und Auswertung vom Rechner gesteuert wird, sollen die folgenden Abbildungen verdeutlichen.

Das Flußdiagramm: Integration in 1. Näherung (Abb.54) und das Flußdiagramm: Datenaufnahme beschreiben wichtige Unterprogramme und den Ablauf der Interrupt-Routine (55). Aus dem Flußdiagramm: Integration in O. Näherung erkennt man den Ablauf der Glättung der Rohdaten (Abb.56).

Im Flußdiagramm Software Grundstruktur (Abb.57) schließlich sind die wichtigsten Datenaufnahme - und Integations-Unterprogramme zusammengefaßt.

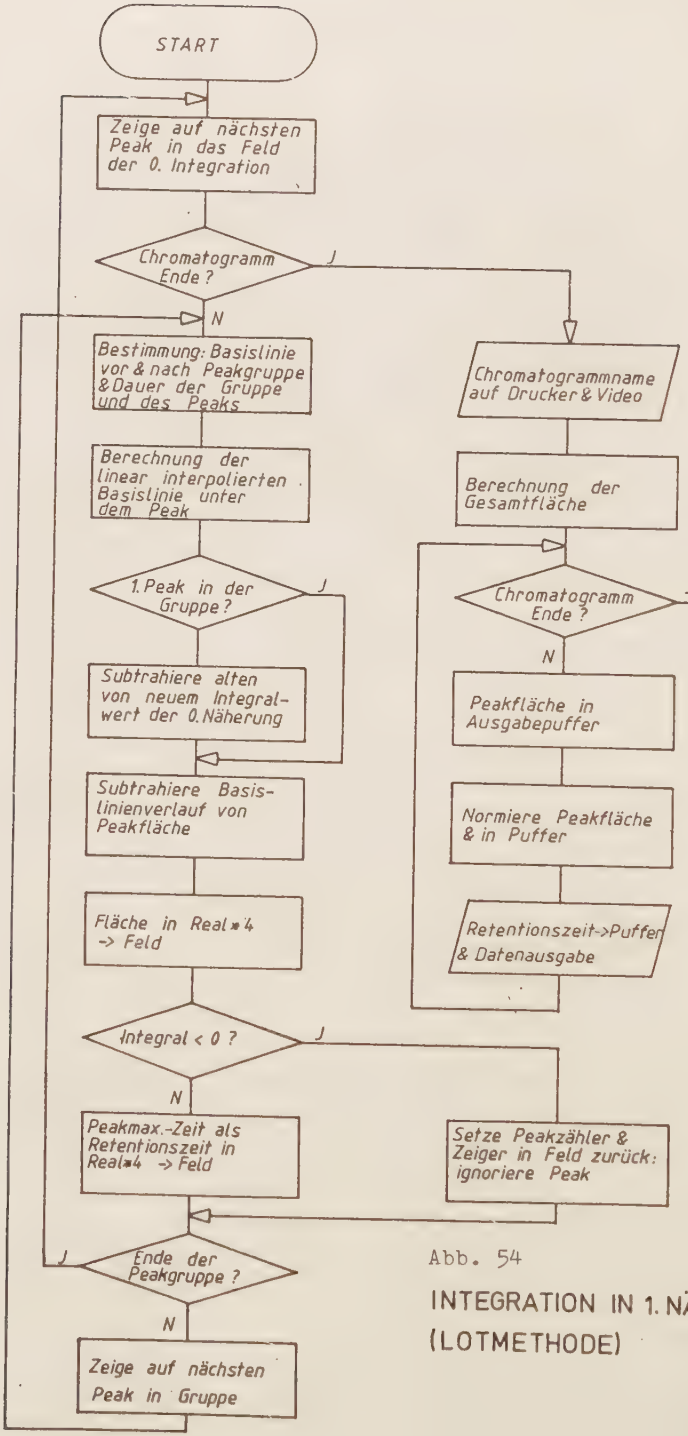
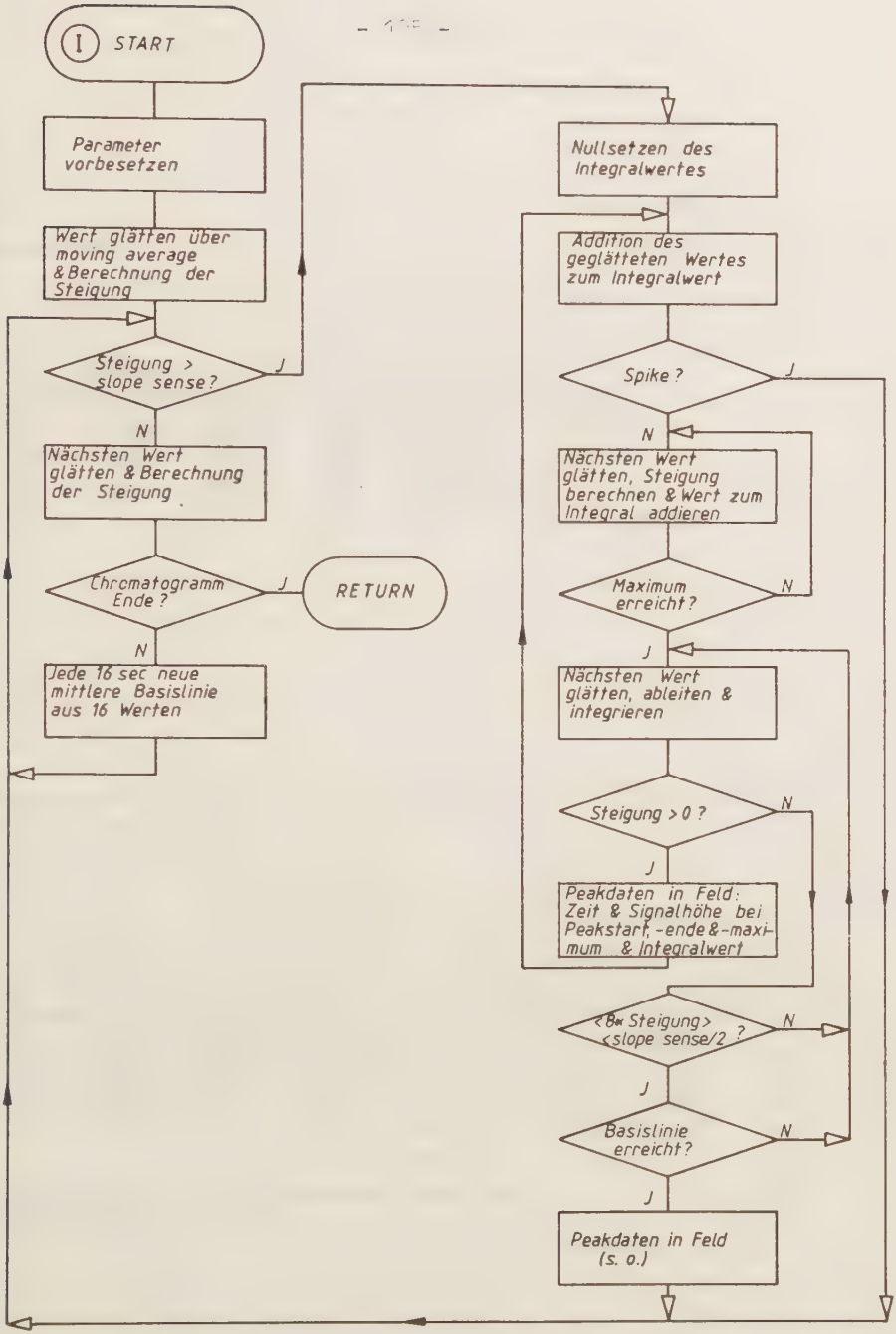
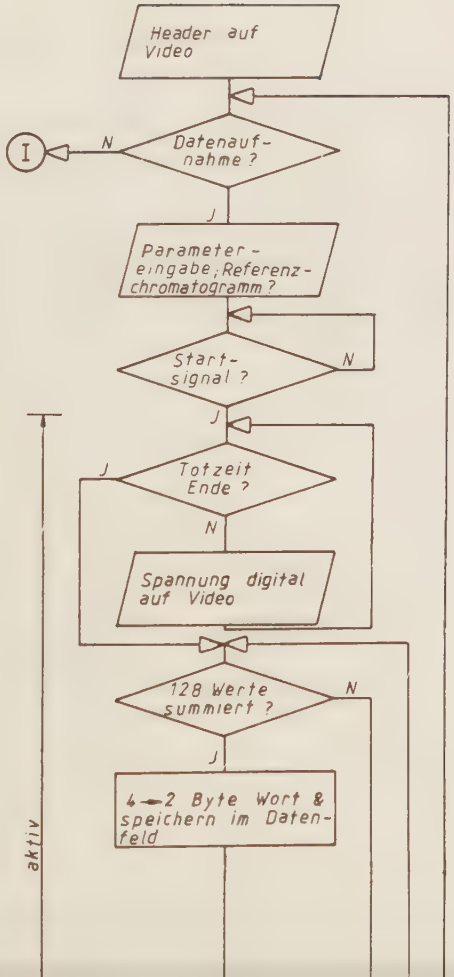


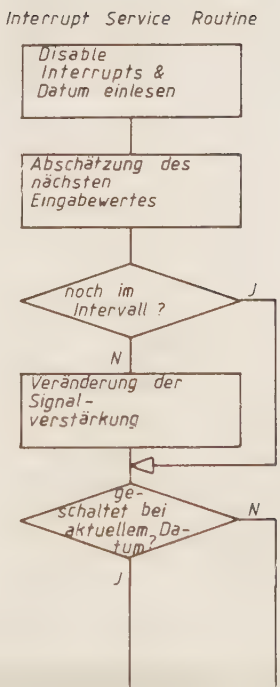
Abb. 54

INTEGRATION IN 1. NÄHERUNG (LOTMETHODE)



INTEGRATION IN 0. NÄHERUNG


Header auf Video
I
N
Datenaufnahme ?
J
Parameter-eingabe, Referenz-chromatogramm ?
Start-signal ?
N
J
J
Totzeit Ende ?
N
Spannung digital auf Video
128 Werte summiert ?
N
J
4→2 Byte Wort & speichern im Datenfeld
aktiv


Interrupt Service Routine
Disable Interrupts & Datum einlesen
Abschätzung des nächsten Eingabewertes
noch im Intervall ?
J
N
Veränderung der Signal-verstärkung
ge-schaltet bei aktuellem Da-tum ?
N
J

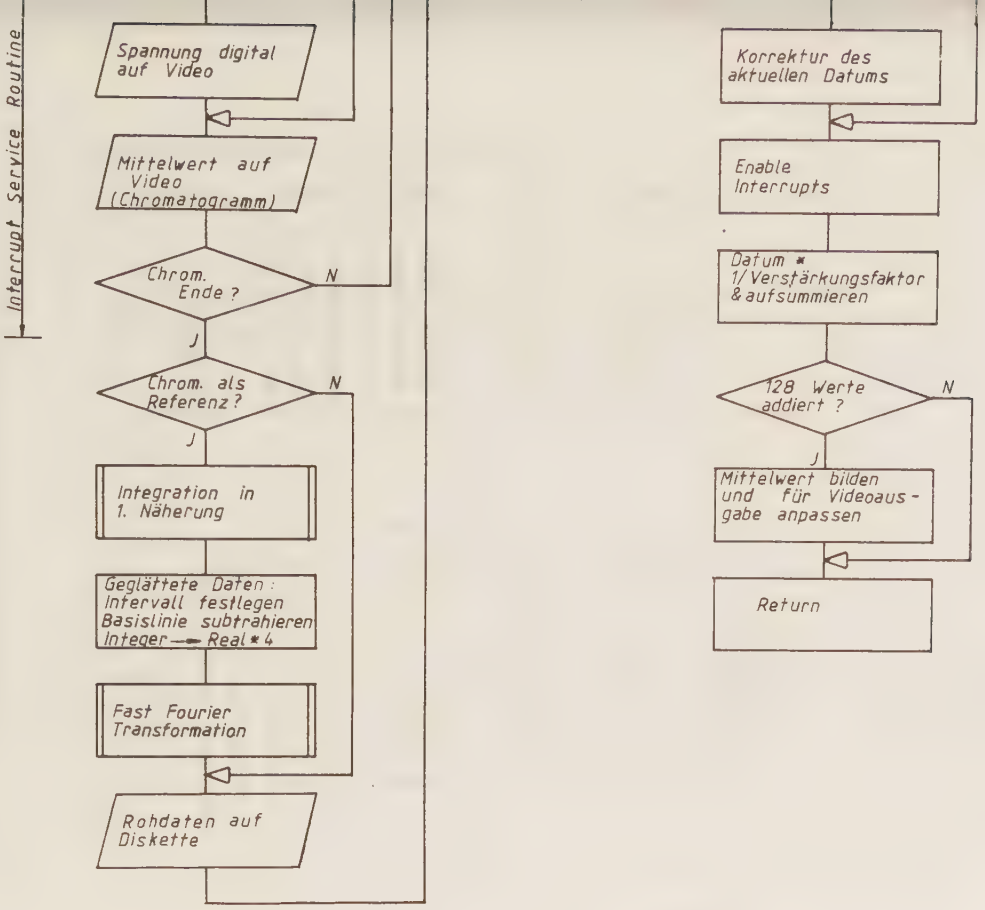


Abb. 55

FLUSSDIAGRAMM: DATENAUFNAHME

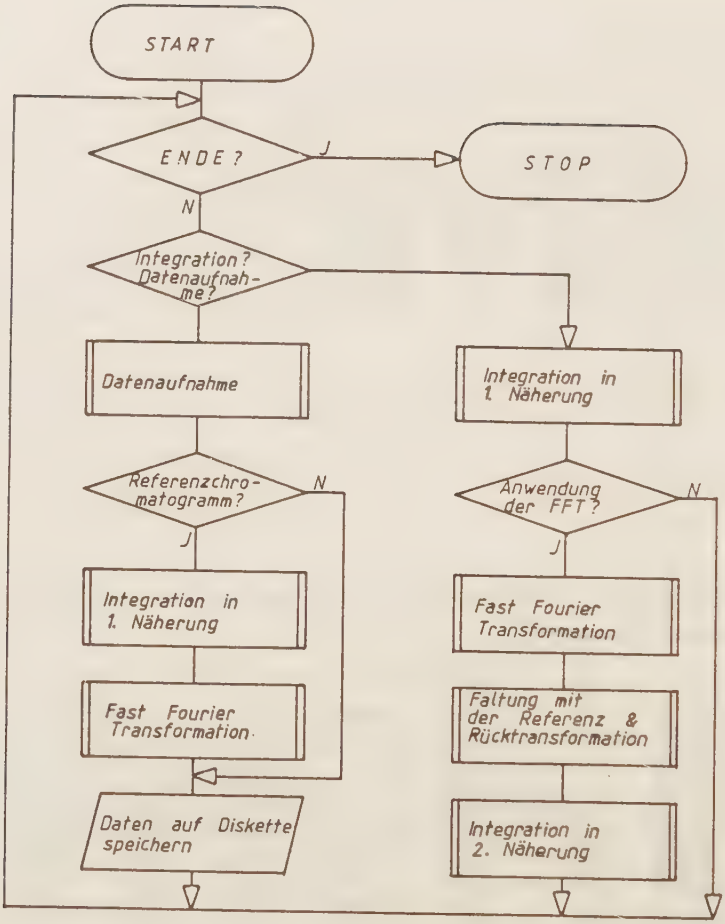


Abb.57

SOFTWARE GRUNDSTRUKTUR

III. Zusammenfassung

Wegen der Bedeutung erhöhter Drücke für den Aromatenanteil und die Standzeit der Reforming-Katalysatoren wurde an Pt/γ-Al_2O_3-Katalysatoren der Einfluß des Gesamtdruckes und der Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff in einer Hochdruckapparatur bei Drücken bis 36 bar auf die Produktzusammensetzung der Edukte n-Hexan und Hexen-(1) untersucht.

Die Umsätze sind vom H_2/KW-Verhältnis unabhängig, Isomerisierung, Cyclisierung und Spaltungsgeschwindigkeit sind in Bezug auf den Kohlenwasserstoffpartialdruck von 1. Ordnung. Aus der Abnahme des Umsatzes mit steigendem Gesamtdruck bei konstanter Kontaktzeit und der Analyse des Produktgemisches folgt, daß trotz hoher Ausheiztemperaturen (530 °C) zum bifunktionellen Mechanismus noch Reaktionen hinzukommen, die nur auf dem Metall ablaufen.

Zur Untersuchung der auf reduzierten Oxiden mit Metallen der Gruppe VIII beobachteten "Strong metal-support interaction" (SMSI), bei der die Chemisorption von Wasserstoff und CO nach Hochtemperaturreduktion (800 K) stark unterdrückt wird, nach anschließender Oxidation bei 800 K und Niedertemperaturreduktion (650 K) aber wieder reaktiviert wird, wurden Metalle der Gruppe VIII (Ru, Pd, Os, Ir, Pt) in verschiedenen Konzentrationen auf ein TiO_2-Trägeroxid aufgebracht und das aus den Einsatzkohlenwasserstoffen gebildete Produktgemisch gaschromatographisch analysiert. Die verminderte katalytische Aktivität zeigt die Auswirkung des SMSI-Zustandes auf die Doppelbindungs- und Strukturisomerisierungsaktivität an allen Katalysatoren.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, die Abhängigkeit des SMSI-Zustandes von der Länge und Temperatur der Reduktion, die von uns beobachtete Reaktivierung der Gesamtaktivität nach einigen H_2-O_2-Zyklen bei Raum-

temperatur sowie die Abhängigkeit der Stärke des SMSI-Effektes von der Art des Metalls und der Konzentration des Edelmetalls im TiO_2 können durch ein Bandmodell erklärt werden. Eine Abschätzung der Fermienergien an der Metall/Oxid-Grenzfläche zeigt, daß nach der Hochtemperaturreduktion aus der Angleichung der Fermi-Niveaus ein Elektronenfluß vom reduzierten Halbleiter TiO_2 in die Metallkristallite resultiert.

Wir stellen eine Beziehung her zwischen der d-Band-Struktur der Metalle und den katalytischen Aktivitäten.

Andere Erklärungen des SMSI-Zustandes (Diffusion von Verunreinigungen und Katalysatorgiften an die Metalloberfläche, Bildung von Pt-Ti-Legierungen) stehen im Widerspruch zu unseren Ergebnissen.

Die oft als Ursache der SMSI genannten Veränderungen in der Morphologie der Edelmetallkristallite (Bildung von Pt-Flößen) können die durch SMSI geänderten Katalytischen Eigenschaften nicht erklären. Die Änderung der Struktur der Katalysatoroberflächen muß vielmehr als Wirkung der geänderten elektronischen Eigenschaften verstanden werden, etwa durch Bevorzugung einer anderen Kristallform.

Die Daten der gaschromatographischen Analysen wurden mit einem von uns entwickelten Analog/Digital-Wandler mit einem Mikrocomputer aufgenommen und verarbeitet. Das in Assembler geschriebene Integrationsprogramm verbessert die Auflösung um das 2.5 fache. Durch Fourier-Transformation in die Frequenzebene und anschließende Entfaltung konnte auch ohne Angabe einer Profilfunktion eine Verbesserung der Chromatogrammauflösung erreicht werden.

Literaturverzeichnis

1. Cordes, J.F., Chemie in unserer Zeit, 11, 83-93,(1983)
2. Klamann, D., and Fischer, N., Chem.-Ing.-Tech., 38, 925, (1966) und Koehnhorn, D., Kraftstoff-Fibel, 2. Auflage, Aral AG, (1983)
3. Löwe,A., und Hoffmann, U., Chem.-Ing.-Tech., 57, 10, 835, (1985)
4. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 13, 517
5. Ciapetta, F.G., and Wallace, D.N., Catal. Rev., 5 (1), 67, (1971)
6. Haensel, V., Patent Nr. 2479109 (US) und 2479110 (US) (1949)
7. API Projekt 55, ASTM Spec. Techn. Publ., 225
8. Claxton, G., Physical and Azeotropic Data
9. Kamptner, Chemische Technologie des Erdöls, 306
10. Dechema-Programmstudie "Chem. Technik", BMFT (1974 - 1976)
11. Sinfelt, J.H., Hurwitz, H., and Shulman, R.A., J. Phys. Chem., 64, 1559, (1960)
12. Balandin, A.A., Adv. Cat., 10, 118, (1965)
13. Germain, J.E., Cat. Conv. of Hydrocarbons, Academic Press, London, S. 108, (1969)
14. Weisz, P.B., Proc. II. Int. Congress Catalysis, 1, 937, Editions Technics, Paris, (1961)
15. Lester, G.L., J. Catal., 13, 187, (1969)
16. Barron, Y., Maire, G., Müller, J.M., and Gault, F.G., J. Catal., 5, 428, (1966)
17. Smith, R.L., Naro, P.A., and Silvestri, A.J., J. Catal., 20, 359, (1971)

18. Dautzenberg, F.M., and Platteuw, F.C., J. Catal., 19, 41, (1970)

19. Höffkes, H., Dissertation, Universität Düsseldorf, (1977)

20. Bolton, A.P., and Lanewala, M.A., J. Catal., 18, 1, (1970)

21. Barron, Y., J. Catal., 2, 152, (1953)

22. Maire, G., Ploudy, G., Prudhomme, J.C., and Gault, F.G., J. Catal., 4, 556-569, (1965)

23. Sinfelt, J.H., and Rohrer, J.C., J. Phys. Chem., 65, 2271, (1961)

24. Sinfelt, J.H., and Rohrer, J.C., J. Phys. Chem., 66, 1559, (1962)

25. Sinfelt, J.H., Adv. Catal., 23, 91, (1973)

26. Weisz, P.B., Adv. Catal., 13, 137-190, (1962)

27. Ciapetta, F.G., and Hunter, J.B., Ind. Eng. Chem., 45, 147, (1953)

28. Sinfelt, J.H., Advances Chem. Eng., 5, 37-74, (1964)

29. Matsuura, K., Suzuki, A., Itah, M., J. Catal., 23, 395, (1971)

30. Lewina, R.J., Isd MGU, Synthese und Kontaktreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe

31. Wiesner, H., Dissertation, Technische Universität Clausthal, (1972)

32. D'Ans, E., Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I, 3. Auflage, 1329, (1976)

33. Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Bd. II/4, Beitrag Auer/Schaefer

34. Clarke, J.K.A., Chem. Rev., 75 (3), 291, (1975)

35. Sinfelt, J.H., Carter, J.L., and Yates, D.L.C., J. Catal., 24, 283, (1972)

36. Sinfelt, J.H., J. Cata., 29, 308, (1973)

37. Sinfelt, J.H., Accounts of Chemical Research, 10/1, 15, (1977)

38. Sinfelt, J.H., Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications, Wiley & Sons., Inc., (1983)

39. Sinfelt, J.H., Spektrum der Wissenschaft, 11 /85, 94-101, (1985)

40. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 13, 4. Auflage, 528, Verlag Chemie, (1977)

41. Lieske, H., und Volter, J., Z. anorg. allg. Chem., 512, 65, (1984)

42. Dautzenberg, F.M., Wolters, H.B.M., J. Catal., 51, 26, (1978)

43. Ait-Ichou, I., Formenti, M., Pommier, B., and Teichner, S.J., J. Catal., 91, 293-307, (1985)

44. Bolivar, C., et al., J. Catal., 39, 249-259, (1975)

45. Boudart, M., Adv. in Cat., 20, 153

46. MacIver, D.S., Wilmot, W.H., and Bridges, J.M., J. Catal., 3, 502-511, (1964)

47. MacIver, D.S., Tobin, H.H., and Barth, R.T., J. Catal., 2, 485-497, (1963)

48. Hollenberg, D., Dissertation, Universität Düsseldorf, (1980)

49. Knözinger, H., Ratnasamy, P., Cat. Rev.. Sci. Eng., 7, (1), 31-37, (1978)

50. Pines, H., Pillai, C.N., J. Amer. Chem. Soc., 82, 2401 und 2471, (1960) und J. Amer. Chem. Soc., 83, 3270 und 3273, (1961)

51. Knözinger, H., und Stolz, H., Bericht Bunsengesellschaft, Phys. Chem., 74, 1056, (1974)

52. Rosynek, M.P., Smith, W.D., and Hightower, J.W., J. Catal., 23, 204, (1971)

53. Rosynek, M.P., and Hightower, J.W., Proc. Int. Congr. Catal., 5th, Palm Beach, 1972, 2, 851, (1973)

54. Ghorbel, A., Hoang-Van, C., and Teichner, S.J., Bull. Soc. Chem. F., 437, (1972)

55. Tauster, S.J., Fung, S.C., and Garten, R.L., J. Amer. Chem. Soc., 100, 170, (1978)

56. Tauster, S.J., and Fung, S.C., J. Catal., 55, 29, (1978)

57. Tauster, S.J., Fung, S.C., and Horseley, J.A., Science, 211, 1121, (1981)

58. Solymosi, F., Völgyesi, L., and Sárkány, J., J. Catal., 54, 336, (1978)

59. Solymosi, F., Völgyesi, L., and Raskô, J., Z. Phys. Chem. N.F., 120, 79, (1980)

60. Raskó, J., Völgyesi, L., Lancz, M., and Solymosi, F., "Proc. Int. Congr. Catal. 8th, Vol. III, S. 671, (1984)

61. Borel, J.-P., Surf. Sci., 106, 1, (1981)

62. Solymosi, F., Erdöhelyi, A., Bánsági, T., J. Catal., 68, 371, (1981)

63. Solymosi, F., Catal. Rev., 1, 233, (1967)

64. Haller, G.L., Henrich, V.E., McMillan, M., Rasaco, D.E., Sadeghi, H.R., and Sakellson, S., "Proc. Int. Congr. Catal. 8th, Vol. V, 135, (1984)

65. Burch, R., and Flambard, A.R., J. Catal., 78, 389, (1982)

66. Ozin, G.A., Cat. Rev., 16, 191, (1977)

67. Turkevich, J., Kim, G., Science, 169, 873, (1970)

68. Dorling, T.A., Lynch, B.W.J., and Moss, R.L., J. Catal., 20, 190, (1970)

69. Gallezot, P., Catal. Rev. - Sci. Eng., 20, 121, (1979)

70. Bond, G.C., "The Modification of Catalytic Properties by Metal-Support Interactions" aus "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis", Imelik, B., (Editor), 4, Elsevier, (1982)

71. Sinfelt, J.H., and Lucchesi, P.J., J. Am. Chem. Soc., 85, 3365, (1963)

72. Bond, G.C., and Sermon, P.A., J. Chem. Soc. Farad. Trans., I., 76, 889, (1980)

73. Fujimoto, K., Toyoshi, S., Prod. Int. Congr. Catal. 7th, Tokyo, A 17, (1980)

74. Boudart, M., Vannice, M.A., and Benson, J.E., Z. Phys. Chem., N.F., 207, (1972)

75. Neikam, W.C., Vannice, M.A., J. Catal., 27, 207, (1972)

76. Denecke, E., Dissertation, Universität Düsseldorf, (1984)

77. Moraweck, B., Renouprez, A.J., Surf. Sci., 106, 35, (1981)

78. Moss, R.L., Specialist Periodical Reports, Catalysis, 4, 31, (1981)

79. Baker, R.T.K., J. Catal., 56, 390, (1979)

80. Baker, R.T.K., Prestridge, E.B., and Garten, R.L., J. Catal., 59, 293, (1979)

81. Schmidt, F., and Meeder, T., Surf. Sci., 106, 397, (1981)

82. Marzke, R.F., Catal. Rev.-Sci. Eng., 19, 43, (1979)

83. Baetzold, R.C., Surf. Sci., 106, 243, (1981)

84. Tatarchuk, B.J., and Dumesic, J.A., J. Catal., 70, 308, 323, 325, (1981)

85. Martin, G.-A., Duarte, R., and Dalmon, J.A., React. Kinet. Catal. Lett., 16, 325, (1981)

86. Zachos, A., Dissertation, Universität Düsseldorf, (1980)

87. Degussa, Datenblatt

88. Brücher, K.-H., private Mitteilung

89. Weinstrauch, F., Dissertation, Universität Düsseldorf, (1976)

90. D'Ans, E., Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. I, 3. Auflage, 1-561, (1976)

91. D'Ans, E., Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. I, 3. Auflage, 1-899, (1976)

92. Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Bd. II/2a, Beitrag Schaefer, Grau

93. Leibnitz, F., und Struppe, H.G., Handbuch der Gaschromatographie, 143, Verlag Chemie, Weinheim, (1970)

94. Kaiser, R., Chromatographie in der Gasphase, Bd. III, 2. Teil, B.I., 2. Auflage, 263, (1969)

95. Kaiser, R., Chromatographie in der Gasphase, Bd. IV, 2. Teil, B.I., 2. Auflage, 192, (1969)

96. Zweig, G., Sherma, J., Handbook of Chromatography, V. 1, CRC Press, Tb. 39/47

97. Pattison, J.N., Ind. Eng. Chem. 43, 1444, (1951)

98. Wagner, C., Z. Phys. Chem., 193, 1, (1943)

99. Gorring, R.L., and DeRosset, A.J., J. Catal., 3, 341, (1964)

100. Thomas, C.L., Catalyc Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York, (1970)

101. Zymalkowski, Katalytische Hydrierungen im Org.-Chem. Laboratorium, Enke Verlag, Stuttgart, S. 6, (1965)

102. Ciapetta, F.G., and Hunter, J.B., Ind. Eng. Chem., 49, 147, (1953)

103. Sinfelt, J.H., Hurwitz, H., and Rohrer, J.C., J. Phys. Chem., 64, 893, (1960)

104. Voorhies, A., and Bryant, P.A., A.I. Ch. E. J. 14, 852, (1968)

105. Voorhies, A., and Hatcher, W.J., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. , 8, 361, (1969)

106. Histen, L.H., and Froment, G.F., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. ,10, 280, (1971)

107. DePauw, R.P., and Froment, G.F., Chem. Eng. Sci., 30, 789, (1975)

108. Weitkamp,J., and Schulz, H., Kohle und Erdöl, Erdgas, Petrochem. Brennst. Chem., 28, 37, (1975)

109. Thielebeule, W., Lettau, A., und Kaufmann, H., Chem. Tech., 17, 217, Leipzig, (1965)

110. Bursian, U.R., et al., Khim. Teknol. Topl. Masel, 8, 733, (1972)

111. Minachev, K.M., et al., Kinet Katal. 13, 1101, (1972)

112. Tsjeng, Po K., and Anderson, R.B., Can. Chem. Eng., 54, 1, 101, 6, (1976)

113. Anderson, J.R., Adv. Catal., 23, 1, (1973)

114. Sinfelt, J.H., Yates, D.J.C., J. Catal., 8, 82, (1967)

115. Garin, F., and Gault, F.G., J. Am. Chem. Soc., 97, 4466, (1975)

116. Cimino, A., Boudart, M., and Taylor, H.S., J. Phys. Chem., 58, (1958)

117. Yacaman, M.J., Fuentes, S., and Dominguez, J.H., Surf. Sci., 106, 472, (1981)

118. Ko, E.I., and Garten, R.L., J. Catal., 68, 233, (1981)

119. Anderson, J.R., Amer. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prep., 26, 361, (1981)

120. Brit. Pat. 1576848, (1980)

121. Mériaudeau, P., Ellestad, H., Naccache, C., Stud. Surf. Sci. Catal., Pt. B, 7, 1464, (1981)

122. Katzer, J.R., Sleight, A.W., Gajardo, P., Michel, J.B., Gleason, E.F., and McMillan, S., J. Chem. Farad. Discuss., 72, (1982)

123. Vannice, M.A., subm. to J. Catal.

124. Vannice, M.A., and Garten, R.L., J. Catal., 56, 236, (1979)

125. Rives-Arnau, V., and Munera, G., Appl. Surf. Sci., 6, 122, (1980)

126. Delek II, F.S., and Vāvere, A., J. Catal., 72, 394, (1981)

127. Kunimori, K., Ikeda, Y., Mitsuyuki, S., and Uchijima, T., J. Catal., 79, 185-195, (1983)

128. Tae, J.L., and Young, G.K., J. Catal., 59, 138, (1979)

129. Ren Yuan, Rong-An, W., and Li-Wu, L., Appl. Catal., 10, 163-172, (1984)

130. den Otter, G.J., and Dautzenberg, F.M., J. Catal., 53, 401, (1978)

131. Martin, G.A., and Dalmon, J.A. Comp. Rend. C, 286, 127, (1978)

132. Praliaud, H., and Martin, G.A., J. Catal., 72, 394, (1981)

133. McVicker, G.B., and Ziemiak, J.J., J. Catal., 95, 473-481, (1985)

134. Menon, P.G., and Froment, G.F., J. Catal., 59, 138, (1979)

135. Vannice, M.A., Hasselbring, L.C., and Sen, B., J. Catal., 97, 66-74), (1986)

136. Sexton, B.A., Hughes, A.E., and Foger, K., J. Catal., 77, 85-93, (1982)

137. Bahl, M.K., Tsai, S.C., and Chung, Y.W., Phys. Rev. B. 21, 1344, (1980)

138. Kao, C.C., Tsai, S.C., Bahl, M.K., Chung, Y.W., and Lo, W.J., Surf. Sci., 95, 1, (1980)

139. Dall'Agnol, C., Gervasini, A., Morazzioni, F., Pinna, F., Strukul, G., and Zanderighi, L., J. Catal., 96, 106, (1985)

140. Aleksandrov, V.I., Osiko, V.V., Prokhorov, A.M., and Tatarintsev, V.M., in "Current Topics in Material Science" (Kaldis, E., Ed.), Vol. 1, 412, North-Holland, Amsterdam, (1978)

141. Whang Hongli, Tang Sheng, Xie Masong, Xiong Guoxing, and Guo Xiexian in " Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis" (Symposium, Ecully 1982) (Imelik, B., et al., Eds.), S. 19, Elsevier, Amsterdam, (1982)

142. Guczi, L., Frennet, A., and Ponec, V., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 112, 127, (1982)

143. Paál, Z., and Menon, P.G., Catal. Rev. Sci. Eng., 25, 229, (1983)

144. Fleisch, T.H., Hicks, R.F., and Bell, A.T., J. Catal., 87, 398, (1984)

145. Ponec, V., in "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis" (Symp. Ecully, 1982)(Imelik, B., et al., Eds.), 63, Elsevier, Amsterdam, (1982)

146. Bond, G.C., and Burch, R., in "Catalysis" (Bond, G.C., and Webb, G., Eds.), Spec. Per. Rep., Vol. 6, 27, Chem. Soc., London, (1983)

147. Smith, J.R., Arlinghaus, F.J., and Gay, J.G., Phys. Rev., B 26, 1072, (1982)

148. Herrmann, J.M., J. Catal., 89, 404, (1984)

149. Libby, W.F., Catal. Rev. Sci. Eng., 23, 615, (1981)

150. Herrmann, J.M., Disdier, J., and Pichat, P., in "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis" (Symp. Ecully 1982)(Imelik, B., et al., Eds), Elsevier Amsterdam, (1982)

151. Kao, C.C., Tsai, S.C., and Chung, Y.W., J. Catal., 73, 136, (1982)

152. Chien, S.-H., Shelimor, B.N., Resasco, D.E., Lee, E.H., and Haller, G.L., J. Catal., 77, 301, (1982)

153. Fung, S.C., J. Catal., 76, 225, (1982)

154. Chen, B.H., and White, J.M., J. Phys. Chem., 86, 3534, (1982)

155. Vannice, M.A., Twu, C.C., and Moon, S.H., J. Catal., 79, 70-80, (1983) und Vannice, M.A., and Twu, C.C., J. Catal., 82, 213-222, (1983)

156. Simoens, A.J., Baker, R.T.K., Dwyer, D.J., Lund, C.R.F., and Madon, R.J., J. Catal., 86, 359, (1984)

157. Horsley, J.A., J. Am. Chem. Soc., 101, 2870, (1979) Horsley, J.A., J. Catal. 88, 549-550, (1984)

158. Spencer, M.S., J. Catal., 93, 216-223, (1985)

159. Haller, G.L., McMillan, M., Resasco, D.E., and Sakellson, S., Actas Simp. Iberoam. Catal., 9th, 2, 1475, (1984)

160. Schepers, F.J., Van Senden, J.G., Van Broekhoven, E.H., and Ponec, V., J. Catal., 94, 00-407, (1985)

161. Belton, D.N., Sun, Y.-M., White, J.M., J. Phys. Chem., 88 (22), 5173, (1984)

162. Raupp, G.B., and Dumesic, J.A., J. Catal., 97, 85-99, (1986)

163. Pande, N.K., and Bell, A.T., J. Catal., 97, 137-149, (1986)

164. Nagy, F., Moger, M., Mink, G., and Szabo, S., Acta Chim. Ac. Sci. Hung., 100, 211, (1979)

165. Chen, N.Y., and Garwood, W.E., J. Catal., 50, 252-257, (1977)

166. Urmann, K., Dissertation, Universität Düsseldorf, (1986)

167. Chung, Y.-W., Xiong, G., and Kao, C.C., J. Catal., 85, 237-243, (1984)

168. Chang, C.C., Conner, W.C., Kokes, R.J., J. Phys. Chem., 77, 1957, (1975)

169. Foster, N.F., Cvetanovic, R.J., J. Amer. Chem. Soc., 82, 4274, (1960)

170. Rodenas, E., Yamaguchi, T., Hattori, H., and Tanabe, K., J. Catal., 69, 434, (1981)

171. Baumgarten, E., Hollenberg, D., and Höffkes, H., J. Catal., 80, 419-426, (1982)

172. Imelik, B., Naccache, C., Coudurier, G., Praliaud, H., Mériaudeau, P., Gallezot, P., Martin, G.A., and Védrine, J.C., Eds., "Studies in Surface Science and Catalysis" Vol. 11, Elsevier, Amsterdam, (1982)

173. Huizinga, T., and Prins, R., J. Phys. Chem., 85, 2156, (1981)

174. Peterson, N.L., Phys. Rev. A, 136, 568, (1964)

175. Hüttig, G.F., Arch. Metallkd., 2, 93, (1948)

176. Hüttig, G.F., Z. anorg. Chem., 249, 134, (1942)

177. Schrammen, P., and Holzl, J., Surf. Sci., 130, 203, (1983)

178. Yates, D.J.C., Murrell, L.L., Prestridge, E.B., J. Catal., 57, 41, (1979)

179. Mériaudeau, P., Ellestad, D.H., Dufaux, M., and Naccache, C., J. Catal., 75, 243, (1982)

180. Chung, Y.W., Lo, W.J., and Somorjai, G.A., Surf. Sci., 64, 588, (1977)

181. Demuth, J.E., Chem. Phys. Lett., 45, 12, (1977)

182. Mériaudeau, P., Che, M., Gravelle, P.C., and Teichner, S.J., Bull. Soc. Chim. Fr., 13, (1973)

183. Mikkelsen, L., Hewlett-Packard Technical Paper No. 54 "Integration Accuracy for Chromatographic Peaks"

184. Leibnitz, F., Struppe, H.G., Handbuch der Gaschromatographie, S. 554, Verlag Chemie, Weinheim, (1970)

185. TRS 80 Model III Technical Reference Manual, S.20, (1981)

186. Urmann, K., private Mitteilung

187. Kováts, E., Helv. Chim. Acta, 41, 1915, (1958)

188. Kaiser, R., Chromatographie in der Gasphase, Bd. II, B.I., (1966)

189. DFG (Herausgeber): "Gaschromatographische Retentionsindices toxikologisch relevanter Verbindungen auf SE-30 oder OV-1, Verlag Chemie, (1983)

190. Leibnitz, F., Struppe, H.G., Handbuch der Gaschromatographie, S. 143, Verlag Chemie, Weinheim, (1970)

191. Delley, R., Chromatographia, Vol. 18, No. 8, 427, (1984)

192. Jönsson, J.Å., Chromatographia, Vol. 18, No. 8, (1984)

193. Giddings, J.C., Dynamics of Chromatography, Part I, Dekker, New York, (1965)

194. Sørensen, T.S., J. Chromatography, 88, 197, (1974)

195. Funkschau-Arbeitsblätter L10,25 "Kunststoff-Kondensatoren"

196. Raytheon Datenblatt aus Raytheon :Linear Integrated Circuits, National Semiconductors, S.9-26, (1984)

197. ICL 7650 Datenblatt aus Intersil Data Book 1982, 5.155, Intersil Datel GmbH, (1982)

198. Ziegler, Computer in der Chemie, S.79, Springer (1985)

199. Tietze, U., Schenk, Ch., Halbleiter-Schaltungstechnik Springer, Berlin, S. 754, (1983)

200. Savitzky, A., and Golay, M.J., Perkin-Elmer Corp., Vol. 36, No. 8, (1964)

201. Savitzky, A., and Golay, M.J., J. Anal. Chem., 36, 1627, (1964)

202. Millman, J., Integrated Electronics: Analog and Digital Circuits and Systems, McGraw-Hill, Japan, (1982)

Bedeutung der verwendeten Abkürzungen

cP		Cyclopentan
McP		Methylcyclopentan
2-MP		2-Methylpentan
FID		Flammenionisationsdetektor
HTR		Hochtemperaturreduktion (800 K)
LTR		Niedertemperaturreduktion (650 K)
SMSI	strong metal-support interaction	starke Wechselwirkung zwischen Metall und Träger
A/D-	analog-digital-	Analog-Digital-
CMOS	complementary MOS	komplementärer MOS
CPU	central processor unit	Zentraleinheit (eines Computers)
EPROM	erasable programable read-only-memory	löschbarer, programmierbarer, nur lesbarer Speicher
I/O-	input/output-	Eingabe/Ausgabe-
kByte		1024 Byte = 1024 x 8 bit
RAM	random access memory	Speicher mit willkürlichem Zugriff
TTL	transistor-transistor logic	Transistor-Transistor-Logik
VFC	voltage-frequency-converter	Spannungs-Frequenz-Wandler

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am 27.11.1950 in Solingen als erstes zweier Kinder des Regierungsschuldirektors Willi Diekmann und seiner Ehefrau Hanna, geb. Scheidt
seit 9.6.1982 verheiratet mit Ulrike Diekmann, geb. Haßel
am 25.9.1984 Geburt der Tochter Anna Christiane

Werdegang

1957 - 1961	Volksschule in Solingen
1961 - 1969	Gymnasium Schwertstraße in Solingen
1969	Zeugnis der Reife
1968	Besuch der Wirtschaftsakademie Wuppertal
1969	Studium Physik und Mathematik, Univ. zu Köln
1973	Diplom-Vorprüfung
1978	Diplom-Hauptprüfung
1973-1978	Lehrer für Physik, Mathematik und Chemie, Humboldt-Gymnasium, Solingen
1978-1981	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik, II. Phy. Inst. der Univ. zu Köln
1981-1983	Lehrer für Physik, Emil-Barth-Realschule in Haan
1981-1986	Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Angewandte Physikalische Chemie, Universität Düsseldorf
1986	Angestellter der Firma Siemens, München

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606